Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO.

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Jacques LEHOUSSEL

PREPARATION DE MEMBRANES ECHANGEUSES DE CATIONS PAR PHOTOGREFFAGE D'ETHERS ALLYLIQUES DU POLY (ALCOOL VINYLIQUE)

- Etude de leurs propriétés -

Soutenue le 27 Novembre 1974

MM.	C. CAULLET,	Professeur	Président
	P. DUHAMEL,	Professeur	Examinateur
	E. MARECHAL,	Professeur	Rapporteur
	D. WATTIEZ,	Directeur du CRITER	Membre invité

Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO.

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Jacques LEHOUSSEL

PREPARATION DE MEMBRANES ECHANGEUSES DE CATIONS PAR PHOTOGREFFAGE D'ETHERS ALLYLIQUES DU POLY (ALCOOL VINYLIQUE)

- Etude de leurs propriétés -

Soutenue le 27 Novembre 1974

MM.	C. CAULLET,	Professeur	Président
	P. DUHAMEL,	Professeur	Examinateur
	E. MARECHAL,	Professeur	Rapporteur
	D. WATTIEZ,	Directeur du CRITER	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Monsieur le Professeur CAULLET qui a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury.

Que Monsieur le Professeur DUHAMEL trouve ici l'expression de ma gratitude pour s'être intéressé à cette étude en acceptant de juger ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur MARECHAL qui a dirigé ces travaux, pour la bienveillance dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Mes remerciements vont également à Monsieur WATTIEZ, Directeur du C.R.I.T.E.R., qui m'a permis de réaliser cette étude dans ses laboratoires.

Je remercie Monsieur VITO pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans l'étude des propriétés des membranes.

Que Monsieur DUCROCQ, Ingénieur au C.R.I.T.E.R., qui m'a aidé dans l'étude des spectres ultra-violets, trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Je remercie Madame CHOTTARD qui a assuré la réalisation matérielle de cette thèse et tous mes camarades de laboratoires du C.R.I.T.E.R. et de l'I.N.S.C.I.R. pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter dans la réalisation de ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544711_0003

S O M M A I R E

INTRODUCTION pages

I - GENERALITES SUR LE POLYALCOOL VINYLIQUE (P.A.V.)

1 - MODE DE SYNTHESE - INFLUENCE SUR LES PROPRIETES

2 - STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSIQUES DU P.A.V.

2-1- Structure..... 5
2-2- Propriétés à l'état solide..... 6
2-3- Propriétés en solution..... 8
2-4- Pouvoir filmogène du P.A.V..... I0

3 - REACTIONS DE GREFFAGE SUR LE P.A.V.

3-1- Généralités sur les polymères greffés..... I0
3-2- Méthodes de greffage envisageables..... I2
3-2-1- Formation de radicaux par les systèmes rédox..... I2
3-2-2- Greffage par transfert..... I4
3-2-3- Radiations ionisantes..... I4
3-2-4- Greffage par introduction préalable de groupements insaturés..... I7
3-3- Greffage par action d'un rayonnement ultraviolet..... 20
3-3-1- Généralités sur le rayonnement ultraviolet..... 20
3-3-2- Utilisation des U.V. pour le greffage..... 22
3-3-3- Greffage photochimique du P.A.V..... 24

pages

II - SYNTHESE ET ETUDE D'UN DERIVE INSATURE DU P.A.V.

1 - SYNTHESE DE L'ETHER ALLYLIQUE DU P.A.V.

I-I- Action du bromure d'allyle..... 28
I-I-I- Principe de la réaction..... 28
I-I-2- Etude des conditions expérimentales..... 29
I-2- Action du chlorure d'allyle sous pression..... 30

2 - ETUDE ET CARACTERISATION

2-I- Indice de double liaison. Taux d'allylation..... 32
2-2- Etude de l'éther allylique par spectrographie infra-rouge.... 34
2-3- Spectrographie de résonance magnétique nucléaire..... 38

3- MODIFICATION DES PROPRIETES PAR RAPPORT AU P.A.V.

3-I- Structure..... 4I
3-2- Comportement en solution..... 42
3-3- Propriétés filmogènes - Gonflement..... 43
3-4- Compatibilité avec les monomères..... 43
3-5- Masse molaire..... 47

III - SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MONOMERES

1- MONOMERES PORTEURS DE GROUPEMENTS ACTIFS

I-I- Vinyl-sulfonate de sodium..... 5I
I-I-I- Synthèse et purification..... 5I
I-I-2- Caractérisation et dosage..... 52
I-2- Acide vinyl-sulfonique..... 54
I-2-I- Synthèse..... 54
I-2-2- Caractérisation - Détermination de la pureté par R.M.N. 54

pages

2- MONOMERES DIFONCTIONNELS

2-I- Généralités sur leur utilisation..... 58
2-2- Glycérol I-3- diallyl éther..... 58
2-2-I- Synthèse..... 58
2-2-2- Caractérisation par spectrographie infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire..... 59
2-3- Glycérol I-2 diallyl éther..... 62
2-3-I- Synthèse..... 62
2-3-2- Caractérisation..... 62
2-4- Divinyl sulfone..... 63
2-5- Divinyl carbinol..... 64

IV - GREFFAGE DU P.A.V. MODIFIE PAR RAYONNEMENT ULTRA-VIOLET

I - ETUDE DE L'ABSORPTION U.V.

I-I- Absorption des monomères..... 67
I-2- Absorption de divers photosensibilisateurs..... 68
I-2-I- Dérivés anthraquinoniques..... 68
I-2-2- Cétones aromatiques..... 69
I-2-3- Choix du photosensibilisateur : le sel de sodium de l'acide anthraquinone -2,6 disulfonique..... 73

2- SYNTHESE ET CARACTERISATION DES PRODUITS GREFFES

2-I- Technique d'élaboration d'une membrane..... 74
2-2- Elimination de l'homopolymère..... 75
2-3- Dosage des groupements actifs greffés..... 75
2-4- Rendement de greffage..... 75
2-5- Difficulté de caractérisation du produit greffé..... 76

3 - ETUDE EXPERIMENTALE DES CONDITIONS DE GREFFAGE

3-I- Solvant..... 77
3-2- Etude de l'homopolymérisation..... 78
3-2-I- P.A.V. modifié..... 78
3-2-2- Acide vinyl sulfonique (sel de sodium)..... 80
3-3- Concentration des monomères..... 82
3-3-I- Acide vinyl sulfonique..... 82

3-3-2- Monomères difonctionnels..... 85
3-3-3- Influence du gonflement avant irradiation..... 86
3-4- Concentration en photosensibilisateur..... 90
3-5- Température de greffage..... 94
3-6- Durée de l'irradiation..... 94

4- TRAITEMENTS APRES GREFFAGE

4-I- Formation d'acétals..... 97
4-I-I- Par action de monoaldéhydes..... 97
4-I-2- Par action de dialdéhydes..... 99
4-2- Traitement thermique..... I00

V - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MEMBRANES

I - PROPRIETES D'EQUILIBRE

I-I- Mise en condition..... I04
I-2- Mesure des épaisseurs..... I05
I-3- Gonflement..... I05
I-3-I- Influence du milieu gonflant..... I06
I-4- Capacité d'échange..... I08
I-4-I- Cinétique d'échange..... I08
I-4-2- Technique de mesure..... II0
I-4-3- Evolution de la capacité par cyclage..... III
I-5- Conductivité..... II3
I-5-I- Généralités sur les méthodes de mesure..... II3
I-5-2- Influence du milieu d'équilibre..... II4
I-5-3- Variations de la conductivité en fonction de la capacité et du gonflement..... II7

2 - PROPRIETES DE TRANSPORT

2-I- Diffusion de sel..... II9
2-I-I- Définition du flux de diffusion..... II9
2-I-2- Interprétation..... I20

pages

2-2- Nombre de transport..... I23
2-2-I- Potentiel de concentration..... I24
2-2-2- Détermination graphique du nombre de transport..... I24
2-3- Densité de courant critique..... I30
2-3-I- Principe de la mesure..... I30
2-3-2- Détermination de I_{cr}..... I32
2-4- Evolution des caractéristiques après passage d'un courant.... I35

PARTIE EXPERIMENTALE

CONCLUSION..... I47b

BIBLIOGRAPHIE..... I48

INTRODUCTION

Les polymères échangeurs d'ions, mis sous forme de films, offrent de nombreuses possibilités d'application. Placés dans un champ électrique, ces matériaux montrent une résistance électrique relativement faible et une perméabilité sélective vis-à-vis de certains ions.

Les membranes utilisées actuellement sont essentiellement du type homogène, les espèces actives et le polymère support étant liés chimiquement.

L'objectif à atteindre est la réalisation de matériaux échangeurs d'ions, présentant de bonnes propriétés filmogènes et ayant des caractéristiques compatibles avec une utilisation en électrodialyse.

Pour cela, le greffage d'un polymère support semble constituer un procédé de choix car il permet de conférer à certains matériaux des propriétés nouvelles tout en conservant au maximum leurs caractéristiques intrinsèques, et,en particulier, leurs aptitudes à donner des films ayant des propriétés mécaniques convenables.

Le polyalcool vinylique a été choisi comme polymère support en raison de ses propriétés filmogènes et de son faible prix de revient. La plupart des procédés de greffage proposés pour le polyalcool vinylique sont essentiellement effectués sur le matériau déjà mis en forme. Cette technique donne lieu à une répartition hétérogène des greffons, ceux-ci étant préférentiellement situés en surface.

Nous avons choisi de greffer l'acide vinyl sulfonique sur un polyalcool vinylique modifié. La technique retenue est de type photochimique ; elle consiste en l'irradiation d'un film formé à partir d'un mélange de polyalcool vinylique renfermant des fonctions allyloxy et d'acide vinyl sulfonique.

Cette technique doit nous permettre d'obtenir une répartition homogène du greffage au sein de la membrane.

Nous avons choisi comme moyen d'irradiation les rayons ultra-violets en raison du prix relativement faible de leurs sources, du faible encombrement de l'installation et de leur facilité d'emploi.

I - GENERALITES SUR LE POLYALCOOL VINYLIQUE (P.A.V.)

1 - MODE DE SYNTHESE - INFLUENCE SUR LES PROPRIETES

Le polyalcool vinylique de formule générale $(CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH})_n$ est ainsi appelé par analogie avec les polymères dits "vinyliques" provenant de la polymérisation de monomères vinyliques ; en fait, l'alcool vinylique $CH_2 = \underset{\underset{OH}{|}}{CH}$ n'a jamais été isolé, la formule tautomère $CH_3 - \underset{\underset{H}{|}}{C} = O$ étant prépondérante dans l'équilibre :

$$CH_2 = \underset{\underset{OH}{|}}{CH} \rightleftharpoons CH_3 - C\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}OH$$

Le polyalcool vinylique (P.A.V.) provient essentiellement de l'hydrolyse du polyacétate de vinyle :

$$\left[- CH_2 - \underset{\underset{O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - \right]_n \xrightarrow{H_2O} \left[-CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \right]_n + CH_3COOH$$

Cette méthode est abondamment décrite dans la littérature (1), (2), (3).

La structure et les propriétés du P.A.V. sont donc directement reliées à celles du polyacétate de vinyle utilisé pour l'hydrolyse.

En général, cette réaction est volontairement arrêtée avant hydrolyse complète et la proportion des groupements acétates restants influe sur les propriétés du polymère obtenu, notamment sur sa solubilité et ses propriétés mécaniques. Le taux d'hydrolyse représente la proportion des groupements acétates transformés.

Le taux d'hydrolyse et le degré de polymérisation sont les paramètres essentiels pour la classification des polyalcools vinyliques.

2 - STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSIQUES DU P.A.V.

2 - 1 - STRUCTURE

La structure du P.A.V. dépend essentiellement du mode de polymérisation de l'acétate de vinyle.

Ainsi, le polyalcool vinylique préparé par hydrolyse du poly(trifluoroacétate de vinyle) présente une syndotacticité élevée (4).

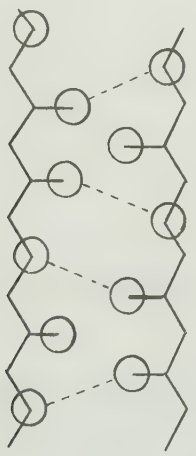
La tacticité du polyalcool vinylique peut être déterminée par spectrographie infra rouge en utlisant le rapport des densités optiques à 916 et à 850 cm^{-1} (5), (6)

$$\% \text{ de syndiotactique} = 60 \left(\frac{D_{916}}{D_{850}} \right) + 7$$

$$\% \text{ d'isotactique} = 59 - 78 \left(\frac{D_{916}}{D_{850}} \right)$$

Nous utiliserons ces relations par la suite (II-3-2) pour étudier les changements de structure lors de la modification du P.A.V.

La structure du P.A.V. atactique proposée par BUNN (7) est généralement admise :



○ : groupements hydroxyles

----- : liaisons hydrogènes

Cette structure est perturbée par la présence d'unités glycol ∝ (- CH(OH) - CH(OH) -) dans une proportion allant de 0 à 2 % ; une méthode de dosage de ces unités est décrite dans la littérature (8).

2 - 2 - PROPRIETES A L'ETAT SOLIDE

Le P.A.V. généralement utilisé est atactique (7) bien que présentant un degré de cristallinité élevé dépendant essentiellement du mode de synthèse du polymère.

Il est possible d'augmenter le degré de cristallinité par un traitement thermique approprié comme le montre la figure I (3)

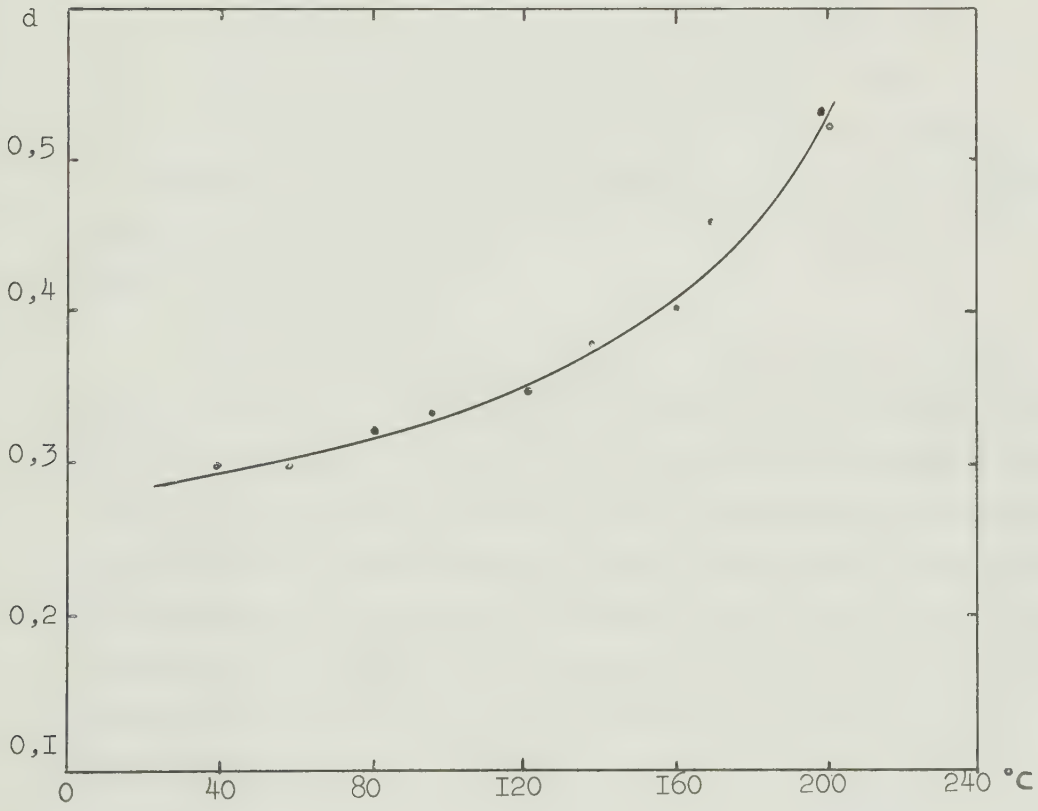


Fig. I - Influence de la température de traitement thermique sur le degré de cristallinité du P.A.V.

d = degré de cristallinité

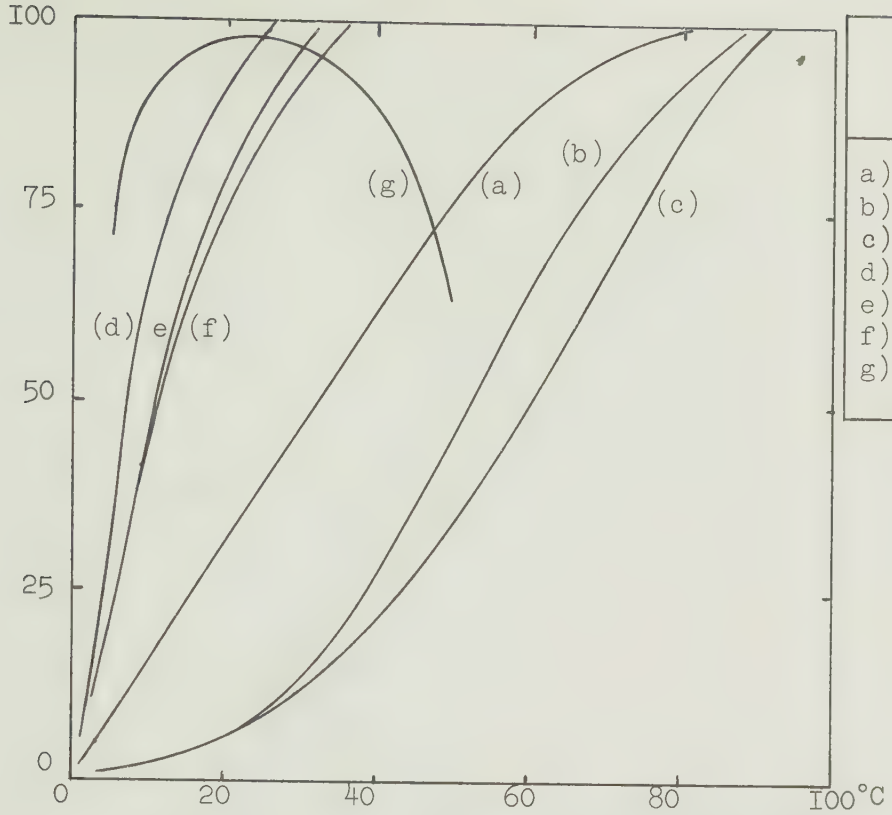
Ce phénomène est intéressant, de nombreuses propriétés étant conditionnées par le degré de cristallinité parmi lesquelles l'accessibilité aux solvants, donc le gonflement ; il sera mis à profit dans le conditionnement des membranes après greffage (IV-4-2).

Les propriétés thermiques du P.A.V. ont été surtout étudiées pour des échantillons atactiques : (3)

- Entre 70 et 80°C : point de transition vitreuse T_g correspondant aux zones amorphes. Ce point dépend peu de la cristallinité et du degré de polymérisation.
- Entre 200 et 250°C : fusion des zones cristallines ; cette température dépend de la structure.
- Selon le mode de synthèse et la pureté du P.A.V., la décomposition peut commencer ou non à partir de 180°C.

La solubilité du P.A.V. dépend du degré de polymérisation et du taux d'hydrolyse, ce dernier facteur étant prépondérant. La présence de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires rend le P.A.V. insoluble dans la plupart des solvants classiques, les seuls efficaces étant ceux à fort pouvoir de solvatation capables de rompre les liaisons entre chaînes ; parmi ces solvants, l'eau est le plus utilisé, puis le DMSO, le DMF, les glycols et la pipérazine.

La présence de groupements autres que des hydroxy sur la chaîne, par exemple des fonctions acétates résiduelles, modifie la solubilité du P.A.V. dans l'eau ; pour des taux d'hydrolyse supérieurs à 80 % (20 % d'acétates résiduels), la solubilité augmente avec le pourcentage d'acétate (9); bien que ces groupements soient hydrophobes, cette augmentation s'explique par une rupture d'une partie des liaisons hydrogène. On note également une chute de la température de séparation de phase et une diminution de la solubilité aux températures élevées comme le montre la figure II.



	Taux d'hydrolyse molaire (%)	D.P.
a)	98-99	500
b)	98-99	I700
c)	98-99	2400
d)	87-89	500
e)	87-89	I700
f)	87-89	2400
g)	78-8I	2000

Fig. 2 - Influence de la température en degré C sur la solubilité du P.A.V. dans l'eau (en %).

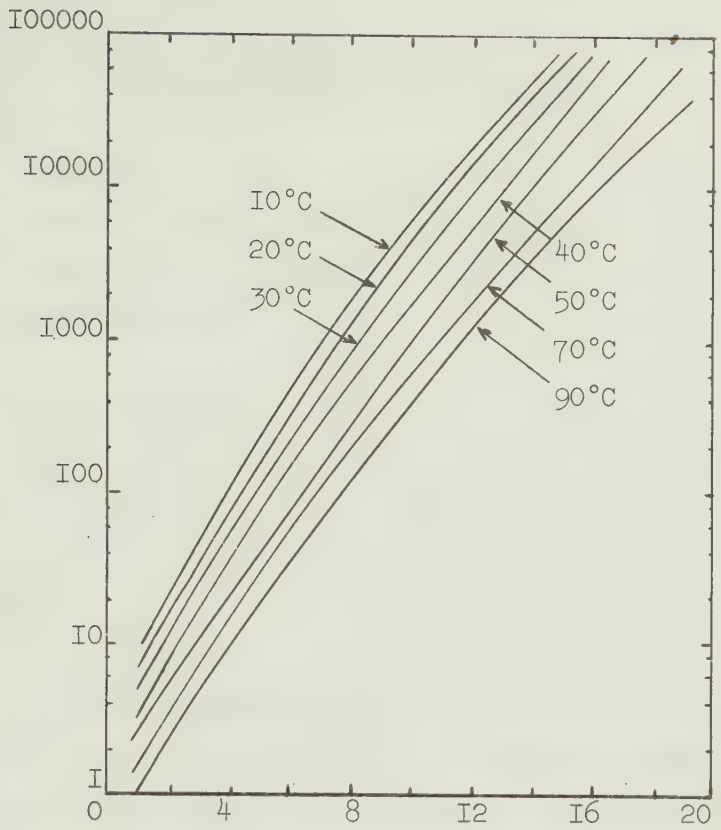
Nous retrouvons ce phénomène lors de l'étude de l'éther allylique du P.A.V. (II-3-2).

2 - 3-PROPRIETES EN SOLUTION

Seules les solutions aqueuses seront étudiées, les autres solvants présentant peu d'intérêt pour la réalisation de membranes. Les propriétés des solutions aqueuses de P.A.V. sont directement reliées au degré de polymérisation et au taux d'hydrolyse.

A concentration égale, la viscosité augmente avec le degré de polymérisation ; le P.A.V. que nous utiliserons par la suite, est commercialisé par RHONE POULENC sous la référence Rhodoviol 60/20 M, son degré de polymérisation est d'environ 2200 et son taux d'hydrolyse de 98,5 % (I0).

Les variations de la viscosité des solutions de P.A.V. en fonction de leur concentration sont représentées par la figure III :



D.P. = 2400

Taux d'hydrolyse = 98,5%

Fig. 3 - Viscosité en cP des solutions aqueuses de P.A.V. en fonction de la concentration (en % massique)

Les solutions de P.A.V. sont peu stables dans le temps, la viscosité augmentant rapidement jusqu'à formation d'un gel. Cette vitesse de gélification est d'autant plus grande que le taux d'hydrolyse est élevé (3).

Parmi les non solvants utilisés pour reprécipiter le P.A.V. à partir des solutions aqueuses, l'acétone et le méthanol sont les plus utilisés; le domaine de précipitation (volume de précipitant par volume de solvant) est de 3,4 - 4,1 pour le méthanol et 0,75 - 1,2 pour l'acétone (11).

Il est possible d'augmenter la vitesse de dissolution du P.A.V. par addition à l'eau de certains sels métalliques, des thiocyanates alcalino-terreux notamment, qui ont un effet dissociant vis-à-vis des interactions hydrogène.

2 - 4 - POUVOIR FILMOGENE DU P.A.V.

Le P.A.V. possède de remarquables propriétés filmogènes ; les films de P.A.V. sont toujours obtenus à partir de solutions (généralement dans l'eau) soit par coulage sur une surface plane, soit par extrusion à partir de solutions très concentrées.

Les propriétés mécaniques ainsi que le gonflement dans l'eau des films de P.A.V. sont largement décrits dans la littérature (3), (9), ces propriétés sont directement reliées à l'importance des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles, donc au taux d'hydrolyse et au degré de polymérisation.

Le gonflement dans l'eau est inversement proportionnel au taux d'hydrolyse et à la masse molaire. Les échantillons de faible degré de polymérisation présentent des propriétés mécaniques inférieures à ceux ayant un degré de polymérisation élevé. Ces propriétés mécaniques peuvent être modifiées par l'adjonction de plastifiants, les plus utilisés étant des composés polyhydroxylés de faibles masses molaires (les glycols par exemple). Ainsi, l'addition de I2 % de glycérol se traduit par une augmentation de l'élasticité d'environ 200 % et par une diminution d'environ 50 % de la charge limite de rupture. (3).

3 - R E A C T I O N S D E G R E F F A G E S U R L E P.A.V.

3 - 1 - GENERALITES SUR LES POLYMERES GREFFES

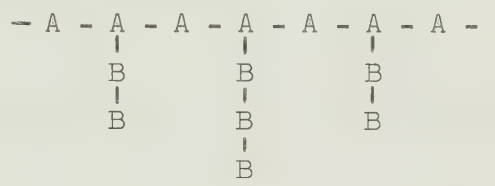
Les polymères greffés peuvent être considérés comme appartenant à la famille des copolymères. Soit un copolymère à deux constituants A et B, celui-ci peut appartenir à l'une des trois classes suivantes :

- Les copolymères statistiques dans lesquels les motifs A et B sont répartis de façon aléatoire le long de la chaîne.

- Les copolymères séquencés formés par la répétition de séquences de types A_n et B_j

$$A_n - B_j - A_n - B_j$$

- les copolymères greffés obtenus en fixant sur la chaîne macromoléculaires -AAA- appelée "tronc" des chaînes latérales -BBB- appelés greffons.



Le"tronc" peut être lui-même un copolymère. Les copolymères greffés sont obtenus, soit en fixant les greffons préformés sur le tronc, soit en amorçant la formation des greffons à partir de centres actifs créés sur le tronc.

Les propriétés des copolymères greffés sont voisines de celles que l'on pourrait attendre d'un mélange relativement homogène des deux homopolymères. Il y a en quelque sorte additivité des caractéristiques propres de chaque constituant ; cette particularité présente un très gros avantage par rapport aux structures statistiques pour lesquelles on observe plutôt une sorte d'appauvrissement des caractéristiques de chacun des deux homopolymères correspondants. Cependant, la supériorité d'un copolymère greffé (ou séquencé) sur un mélange est qu'il ne présente pas de risques de démixtion dûs à une incompatibilité des espèces en présence. Si cette incompatibilité se présente, c'est à l'échelle moléculaire.

Cette particularité est essentielle dans le cas des membranes en P.A.V. greffé, puisque nous voulons conférer au P.A.V. des propriétés échangeuses d'ions, sans pour autant perdre celles qui lui sont propres, en particulier les propriétés filmogènes.

Dans la partie suivante, plutôt que d'établir une classification générale des différents modes de greffage, nous n'envisagerons que celles qui sont applicables à la macromolécule étudiée. Nous n'entrerons pas dans les détails de chaque méthode ; en particulier, celle utilisant une initiation par le rayonnement ultra-violet fait l'objet d'un chapitre indépendant, puisque c'est celle que nous avons utilisée.

3 - 2 - METHODES DE GREFFAGE ENVISAGEABLES

Dans cette étude, nous considérerons comme greffés tous les produits résultant d'une combinaison chimique du P.A.V. et d'un polymère.

Les méthodes de greffage les plus couramment employées sont : l'utilisation de systèmes rédox, la décomposition de peroxydes, l'irradiation par rayonnement ultraviolet ou les rayonnements ionisants.

3 - 2 -1 - Formation de radicaux par les systèmes rédox

Parmi les méthodes de greffage utilisant des systèmes rédox, celle aux ions cériques est certainement la plus utilisée pour le P.A.V. ; de nombreux monomères, particulièrement des monomères acryliques (I3),(I4), ont été greffés de cette façon ; cette méthode est aussi très employée pour le greffage de la cellulose (I8), (I9).

MINO, KAIZERMANN et RASMUSSEN (I5), (I6), ont mis en évidence en I958 la formation de complexes entre les ions cériques et les alcools ; ces complexes donnent lieu à la formation d'un radical suivant la réaction

$$Ce^{IV} + R - CH_2OH \longrightarrow \text{Complexe} \qquad Ce^{III} + \begin{bmatrix} R - \dot{C}H - OH \\ R - CH_2 - O^{\bullet} \end{bmatrix} + H^+$$

Ce radical permet le greffage d'un monomère.

Pour l'élaboration de membranes en P.A.V. greffé par des groupements SO_3^- cette méthode présente deux inconvénients majeurs :

- Elimination difficile des ions cériques qui s'absorbent fortement sur le P.A.V. et qui au séchage risquent de créer une microporosité préjudiciable à la sélectivité des membranes.
- Solvatation importante des ions cériques par les anions $CH_2 = CH - SO_3^-$, cause possible de non amorçage.

D'autres systèmes rédox peuvent donner lieu à la formation de radicaux.

KOLTHOFF et MILLER (I7) ont étudié la décomposition à chaud du persulfate en milieu aqueux selon la réaction :

$$S_2O_8^{--} \longrightarrow 2\ SO_4^{-\cdot}$$

Les radicaux formés peuvent réagir sur l'eau pour produire des radicaux hydroxyles :

$$SO_4^{-\cdot} + H_2O \longrightarrow HSO_4^- + {}^{\cdot}OH$$

La polymérisation est amorcée soit par $SO_4^{-\cdot}$, soit par ${}^{\cdot}OH$; il est cependant peu probable que, dans le cas d'un mélange monomère + P.A.V., il y ait greffage, les radicaux réagissant de préférence sur le monomère pour former de l'homopolymère.

La décomposition de l'eau oxygénée par les sels ferreux selon le schéma réactionnel établi par HABER et WEISS (I8), produit également des radicaux :

$$H_2O_2 + Fe^{++} \longrightarrow HO^{\cdot} + OH^- + Fe^{3+}$$

$$HO^{\cdot} + Fe^{++} \longrightarrow HO^- + Fe^{3+}$$

puis réaction en chaîne en présence d'un excès de H_2O_2 :

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet\bullet}$$

$$HO_2^{\bullet\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow HO^{\bullet} + H_2O + O_2$$

Même inconvénient que le persulfate, c'est à dire formation d'homopolymère.

3 -2 - 2-Greffage par transfert

Lorsqu'un monomère est polymérisé en présence d'un polymère, il peut y avoir greffage par réaction de transfert avec formation d'un macroradical qui joue le rôle d'amorceur vis-à-vis du monomère.

Ainsi, le P.A.V., par l'intermédiaire des hydrogènes des fonctions hydroxyles, peut donner lieu à des réactions de transfert

$$[P.A.V.] + R^{\bullet} \longrightarrow [P.A.V.]^{\bullet} + RH$$

L'amorçage se fait par des générateurs classiques de radicaux tels que le peroxyde de benzoyle ou l'azobisisobutyronitrile.

Il est possible ainsi de greffer de l'acétate de vinyle en milieu aqueux. (3).

3 - 2 - 3 - Radiations ionisantes

L'action des rayons γ sur le P.A.V. en présence d'air, se traduit par une oxydation des groupements hydroxyles en carbonyles; on observe aussi des coupures de chaîne et une réticulation à température élevée. (20).

Des études par E.S.R. (résonance de spin électronique) montrent clairement la formation des radicaux :

La présence d'unité glycol ∝ $\underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH}$ favorise la coupure,

l'énergie de rupture de la liaison C - C correspondante étant plus faible que pour l'enchaînement normal.

Du point de vue de leur comportement sous irradiation, on distingue deux groupes de polymères : ceux du groupe I qui réticulent sous irradiation, tandis que ceux du groupe II se dégradent. (25).

La réticulation se traduit par une augmentation de la masse molaire avec formation d'un réseau tridimensionnel selon le schéma :

A l'opposé, la dégradation provoque des coupures de chaîne avec diminution de la masse molaire :

Généralement, la réticulation et la dégradation interviennent simultanément et les polymères appartiennent à l'un ou l'autre des groupes suivant le phénomène qui prédomine.

Les polymères de structure :

$$(- CH_2 - \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}} -)_n$$

appartiennent tous au groupe I, tandis que ceux de structure :

$$(- CH_2 - \overset{\overset{R_1}{|}}{\underset{\underset{R_2}{|}}{C}} -)_n$$

appartiennent tous au groupe II.

De cette observation, il résulte que, lorsqu'un polymère vinylique a une structure telle que chaque carbone porte au moins un hydrogène, il se réticule sous irradiation, alors que si un carbone tetrasubstitué est présent dans le motif, il se dégrade sous l'action d'un rayonnement ionisant.

Les diverses théories concernant les mécanismes de dégradation et de réticulation sont résumées par CHAPIRO (25).

De par sastructure, le P.A.V. se classe dans le groupe I.

L'irradiation des solutions aqueuses de P.A.V. provoque une réticulation d'autant plus importante que la dose est élevée ; il existe une concentration critique au-dessous de laquelle la réticulation n'intervient pas (dans le cas des rayons γ).

$$C_{crit.} = 0,2 \left[\eta \right]^{0,62} \qquad (20)$$

η étant la viscosité intrinsèque exprimée en $(100\ cm^3).g^{-1}$.

CHAPIRO et STANNET (24) ont montré que le rendement de greffage du P.A.V. solide par un monomère sous irradiation était directement proportionnel au taux de gonflement du polymère par l'eau avant irradiation ; pour un gonflement inférieur à 4 %, le greffage est négligeable (25). Ce phénomène s'explique par l'impossibilité qu'à le monomère à diffuser dans leP.A.V. non gonflé d'où un greffage uniquement en surface.

De nombreux monomères ont ainsi été greffés : le styrène, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylonitrile avec des taux de greffage élevés pouvant atteindre 4 000 % pour le méthacrylate de méthyle (25).

3-2-4- Greffage par introduction préalable de groupements insaturés

Du point de vue propriétés chimiques, le P.A.V. se comporte comme un alcool secondaire. Par des réactions appropriées convenablement choisies, il est donc possible d'introduire sur la chaîne des groupements insaturés qui constitueront des centres actifs vis-à-vis d'une polymérisation radicalaire.

Soit R - X un composé dans lequel R est un groupement insaturé et X un groupement réactif

$$- X = - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - OH \quad \text{ou} \quad -\overset{\overset{O}{\|}}{C} - Cl \ ,$$

par action de RX sur le P.A.V., il y a formation de polyéthylène possédant à la fois des fonctions hydroxy et ester

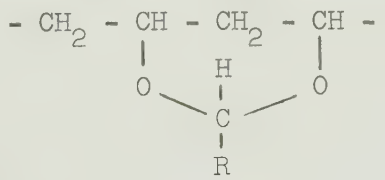
$$(-CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH})_n \quad - \quad (-CH_2 - \underset{\underset{O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R}{|}}{CH})_m$$

le rapport $\frac{n}{m}$ étant fonction de la quantité de réactifs et des conditions expérimentales. De très nombreux esters, parmi lesquels les acétates, formiates, cinnamates, ont pu être ainsi préparés (3). Pour la préparation de membranes, cette méthode présente peu d'intérêt, les esters étant trop facilement hydrolysables, d'où un produit greffé instable dans le temps.

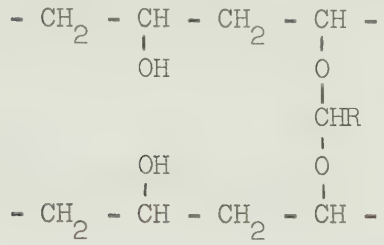
$$- X = - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - H$$

Formation d'acétals ; étant donné la difonctionalité de la réaction, deux mécanismes sont envisageables :

. Acétalisation intramoléculaire :

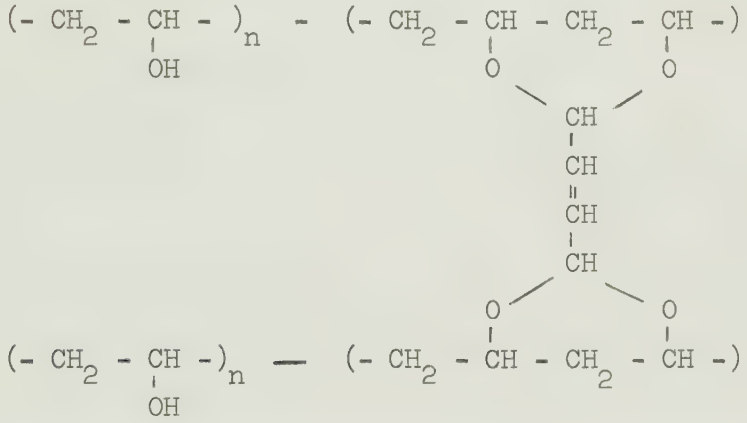


. Acétalisation intermoléculaire



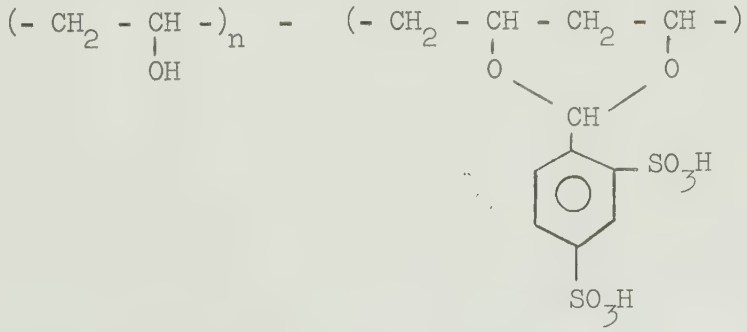
Le mécanisme d'acétalisation du P.A.V. a été très étudié dans la littérature ; le degré d'acétalisation est fonction de la structure du polymère (2I). Techniquement, il est difficile de dépasser un taux de 80 % (3).

L'introduction de groupements insaturés par acétalisation a été étudiée dans le cas du dialdéhyde maléique ; le produit obtenu de structure :



peut servir de base à de nombreuses réactions de greffage, en particulier de monomères vinyliques solubles dans l'eau (20).

Par l'intermédiaire d'aldéhydes porteurs de groupes fonctionnels, il est possible de conférer au matériau des propriétés échangeuses d'ions, en évitant l'étape de greffage ; ainsi, l'acide benzaldéhyde -2,4 disulfonique conduit à un produit de structure :



d'une capacité d'échange de 0,5 à 1 meq/g. (20).

La stabilité des acétals est supérieure à celle des esters mais cependant inférieure à celle des éthers qui seront retenus pour la suite de notre étude.

- X = halogène, - CH - CH_2 (avec O)

De nombreux composés réagissent sur le P.A.V. pour former des éthers (3), les plus couramment employés sont les dérivés halogénés et les époxy. Les dérivés halogénés insaturés pouvant donner lieu à la formation de carbocations stabilisés par résonance tels que $CH_2 = CH - CH_2^+$,

présentent une réactivité supérieure aux dérivés saturés correspondants ; le chlorure de triphényl méthyle $(C_6H_5)_3 - C - Cl$ donne un taux d'éthérification supérieur à 50 % (20).

Les époxy réagissent selon la réaction :

R - CH - CH_2 (avec O) + P.A.V. $\longrightarrow$ $(-CH - CH_2 -)_n$ avec $O-CH_2-CH-R$ et OH

R = radical de C_4 à C_{20} ou C_6H_5

Toutes ces réactions sont généralement catalysées en milieu basique.

Les composés insaturés possédant un groupement attracteur en α donnent lieu à des réactions d'addition avec les groupements hydroxyles du polymère ; la divinyl sulfone $(CH_2 = CH)_2 SO_2$ conduit ainsi à des produits de structure :

$(- CH_2 - CH -)_n$ avec O, $CH_2 - CH_2$, SO_2, $CH_2 - CH_2$, O, $(- CH_2 - CH -)_n$

et est de ce fait employée comme agent de pontage du P.A.V. (22), (23) ; la soude sert le plus souvent de catalyseur ainsi que la triméthyl amine $(CH_3)_3 N$.

De toutes les méthodes de greffage, nous ne retiendrons que l'introduction de groupements insaturés par formation d'éthers, puis amorçage de ces groupements par rayonnement ultra violet.

3-3 - GREFFAGE PAR ACTION D'UN RAYONNEMENT ULTRAVIOLET

3-3-I- Généralités sur le rayonnement ultraviolet

Le domaine du rayonnement ultraviolet s'étend du visible (4500 Å) jusqu'au début des rayons X (I00 Å). La limite inférieure est généralement mal déterminée et varie sensiblement suivant les auteurs.

Dans la pratique, en raison de l'absorption de l'air, l'ultraviolet se limite généralement aux environs de 2I00 Å .

L'étendue du domaine ultraviolet est suffisamment vaste pour nécessiter un classement en fonction de la longueur d'onde :

- 4500 Å à 3I00 Å : U.V. proche ou U.V. de Wood. L'activité photochimique reste faible, on observe principalement un effet de fluorescence avec certaines substances (pigments) ; ce rayonnement produit peu de désordres physiologiques lors de l'exposition d'organismes vivants.

- 3I00 Å à 2500 Å : U.V. moyen. Dans ce domaine, l'activité photochimique devient très importante ; c'est cette région qui est utilisée pour les réactions photochimiques proprement dites telles que la chloruration du benzène ou la nitrosation ainsi que pour la photopolymérisation et la photoréticulation. Ce rayonnement est susceptible de produire des désordres physiologiques importants ; en raison de sa propriété de détruire les micro-organismes, il est souvent appelé "germicide".

- 2500 Å à 2I00 Å : U.V. court. L'activité photochimique de ce domaine est également très élevée mais l'utilisation en est plus délicate en raison de l'absorption de l'air qui devient importante. L'oxygène commence à absorber fortement en se transformant en ozone, d'où une perte sensible en énergie.

- Au-dessous de 2I00 Å : U.V. lointain . Bien que présentant une forte activité photochimique, ce domaine est pratiquement inutilisé pour les réactions photochimiques car d'une mise en oeuvre trop difficile ; ce rayonnement est en effet arrêté à la fois par l'air et par le quartz, ce qui limite ses applications.

Pratiquement, seuls les rayonnements de longueurs d'onde comprises entre 2000 et 3000 Å seront utilisés pour leur activité photochimique. A l'origine, la production de radiations U.V. était réalisée par un arc électrique produit entre deux électrodes de carbone ; actuellement, les lampes à vapeur de mercure sont les plus utilisées, la longueur d'onde émise étant fonction de la pression interne d'utilisation.

- Lampe à vapeur de mercure "haute pression". Ces lampes émettent avec un spectre très étalé qui va de l'ultraviolet lointain (2400 Å) jusque dans le visible (6000 Å). Le maximum d'émission se situe à 3660 Å pour l'ultraviolet, à 4050-4080 Å et 5400-5770 pour le visible. La puissance de ces lampes peut être très élevée (jusqu'à 40 kw), elles sont utilisées pour les opérations de photopolymérisation et en reprographie.

- Lampe à vapeur de mercure "basse pression". Ces lampes émettent principalement la radiation 2537 Å correspondant à une raie de résonance du mercure, la deuxième raie à I850 Å étant pratiquement éliminée par l'ampoule. Leur activité photochimique est particulièrement intense, mais leur puissance ne dépasse pas 50 W en raison des problèmes d'encombrement ; la puissance est en effet fonction de la longueur de l'arc et n'est que de 30 W pour un tube de un mètre.

3-3-2- Utilisation des U.V. pour le greffage

En principe, il existe deux types de réactions photochimiques ; dans le premier, une molécule du composé est formée pour chaque quantum de rayonnement absorbé : le rendement quantique est alors inférieur ou égal à un. Dans le second type, il y a d'abord formation d'une molécule par quantum absorbé, puis propagation de la réaction sans absorption d'énergie supplémentaire, d'où un rendement quantique très supérieur à un. Les réactions de photopolymérisation appartiennent évidemment au second type.

Si on ne tient pas compte des réactions secondaires, c'est-à-dire si on ne considère que les modifications chimiques intervenant sous l'action directe du rayonnement, il faut, pour passer d'une molécule A à une molécule B, l'absorption d'un quantum d'énergie. Il existe une relation donnant le nombre A de mole quantum/heure émis par une source lumineuse à une longueur d'onde déterminée:

$$A = 3{,}0I \cdot I0^{-6} \cdot \Phi \cdot \lambda$$

Φ = flux de rayonnement en watt à une longueur d'onde donnée.
λ = longueur d'onde en Å.

En fait, la substance irradiée n'absorbe qu'une partie du rayonnement émis, cette quantité étant donnée par la loi de BEER-LAMBERT :

$$I_a = I_o (1-e^{-\varepsilon lc})$$

I_a = intensité absorbée
I_o = intensité émise
l = épaisseur de substance traversée par le rayonnement
ε = coefficient d'extinction molaire
c = concentration molaire en substance absorbante

I_a s'exprime généralement en quanta molaires de lumière absorbés par litre et par seconde.

L'énergie absorbée par le système n'est pas intégralement utilisée pour la production de radicaux, d'où l'introduction de la notion de rendement quantique R.

La vitesse d'amorçage s'exprime donc par la relation :

$$Va = 2\,R\,.\,(I_a)$$

l'absorption d'un quantum molaire donnant lieu à la formation de deux radicaux.

Le mécanisme de l'amorçage photochimique est encore mal connu ; les premières études ont été faites par MELVILLE sur l'acétate de vinyle. L'absorption d'un quantum énergétique porte certaines molécules de monomères dans un état excité :

$$M + h\nu \longrightarrow M^*$$

La molécule excitée peut, soit se dissocier en donnant des radicaux,ou bien retourner au niveau précédent par fluorescence ou par collision. Le mécanisme de dissociation avec formation de radicaux est encore actuellement très discuté.

Soit un monomère $R - CH = CH_2$; la formation d'un biradical par ouverture de la double liaison selon l'équation:

$$R - CH = CH_2 \longrightarrow R - \dot{C}H - \dot{C}H_2$$

est peu probable en raison de sa trop forte énergie d'activation (environ 50 kcal.).

Par contre, la réaction :

$$R - CH = CH_2 \longrightarrow R - \dot{C}H - CH_2 - CH_2 - \dot{C}H - R$$

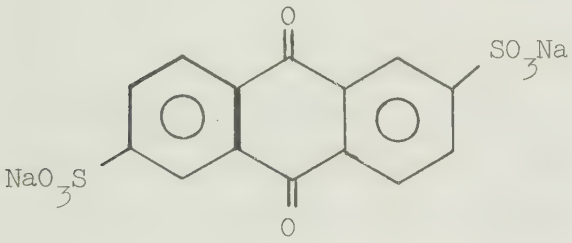
par suite de la formation d'une nouvelle liaison covalente a une énergie d'activation moindre, donc une probabilité d'existence plus grande.

Des études statistiques ont montré que la probabilité de formation d'une macromolécule à partir d'un biradical est très faible (26), ce qui nous conduit à rejeter le mécanisme précédent.

Il semble, en fait, que l'amorçage soit beaucoup plus complexe ; nous ne retiendrons que le résultat global : lorsqu'un monomère est irradié, il y a formation de radicaux susceptibles d'amorcer une polymérisation radicalaire.

Parfois, certains monomères sont transparents dans le domaine de longueur d'onde utilisé ; il faut alors opérer par l'intermédiaire d'un photosensibilisateur capable d'absorber en se décomposant dans le domaine étudié. La plupart des photosensibilisateurs sont des colorants du type anthraquinonique ou des cétones aliphatiques et aromatiques.

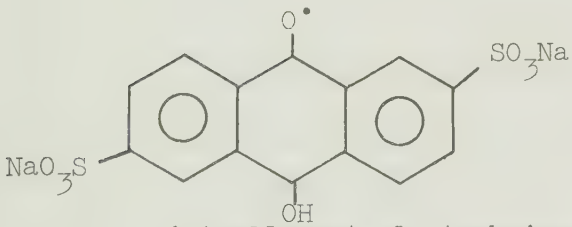
STANNET et ses collaborateurs (27) ont utilisé le sel de sodium de l'acide anthraquinone -2,6 disulfonique pour greffer des monomères acryliques sur la cellulose ; le mécanisme proposé est le suivant :



= AQ

$$AQ + h\nu \longrightarrow AQ^{*}$$

$$AQ^{*} + R\text{-}H \longrightarrow AQH^{\bullet} + R^{\bullet}$$



= $AQH^{\bullet}$

Actuellement, la technique d'emploi des photosensibilisateurs est empirique et les mécanismes très mal connus, en particulier ceux concernant l'étape de transfert au monomère.

3-3-3- Greffage photochimique du P.A.V.

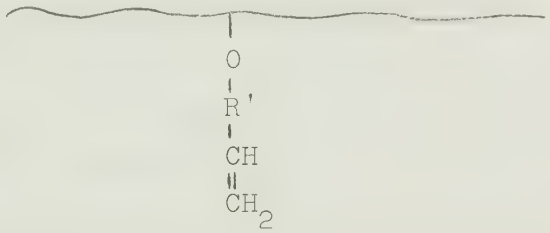
L'activité photochimique du P.A.V. étant peu importante, il y a lieu de procéder à une modification avant greffage en vue d'introduire des groupements facilement amorçables par rayonnement ultraviolet.

Nous avons vu (3-2-4) que parmi les dérivés du P.A.V., les éthers sont ceux qui présentent la meilleure stabilité chimique ; la première étape

consistera donc en la synthèse d'un composé du type :

$$(-CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH}-)_n \quad - \quad (-CH_2 - \underset{\underset{OR}{|}}{CH}-)_m$$

dans lequel R est un groupe insaturé. Nous sommes alors en présence d'une chaîne macromoléculaire portant des insaturations éthyliques :



Ce type de composé est largement utilisé pour effectuer des réactions de greffage sous l'action d'un rayonnement ultraviolet : réticulation photochimique de résines époxy insaturées (28), greffage d'éthers allyliques de la cellulose (29).

Deux types de monomères seront utilisés pour effectuer la copolymérisation :

- Des monomères porteurs de groupements fonctionnels anioniques forts tels que l'acide vinyl sulfonique $CH_2=CH-SO_3H$, celui-ci est très utilisé pour obtenir des copolymères présentant des propriétés échangeuses de cations (30).

- Des monomères difonctionnels du type $CH_2=CH - X - CH = CH_2$, X étant choisi de façon à rendre le monomère compatible avec le milieu de greffage et apte à se copolymériser. Ainsi, des membranes de type carboxylique ont été obtenues par copolymérisation du styrène, de l'anhydride maléique avec le divinyl benzène comme réticulant (31), le diallyl phénol sert de réticulant pour certains vernis (28). Les éthers allyliques des polyols sont également très employés, principalement pour les polymérisations en milieu aqueux (32).

Nous étudierons les différents paramètres de greffage :

- Le solvant dans lequel tous les monomères doivent être solubles, le greffage s'effectuant en phase homogène.

- La nature et la concentration en photosensibilisateur en mesurant le pouvoir d'absorption dans le domaine de longueur d'onde utilisé.

- La concentration en monomère dont dépend le rendement de greffage ; il existe probablement une concentration optimum pour laquelle la probabilité de rencontre entre les molécules sera suffisante, sans cependant atteindre une viscosité trop élevée préjudiciable à la mobilité.

- La durée de l'irradiation choisie pour avoir un rendement de greffage maximum sans dégradation de la chaîne macromoléculaire.

- La température de greffage. Généralement, la vitesse de formation des molécules actives paraît presque indépendante de la température dans le cas de l'amorçage photochimique (II).

II - SYNTHESE ET ETUDE D'UN DERIVE INSATURE DU P.A.V.

I - SYNTHESE DE L'ETHER ALLYLIQUE DU P.A.V.

Nous avons choisi de synthétiser l'éther allylique en raison de la simplicité de mise en oeuvre des réactifs nécessaires. L'éther vinylique présente sans doute une activité supérieure du point de vue polymérisation, mais l'emploi de produits tels que le chlorure ou le bromure de vinyle rend une éventuelle transposition industrielle difficile.

I-I- ACTION DU BROMURE D'ALLYLE

I-I-I- Principe de la réaction

Nous avons vu que, du point de vue propriétés chimiques, le P.A.V. se comporte comme un alcool secondaire du type $(-CH_2 - \underset{OH}{CH}-)_n$.

Par action de dérivés halogénés R-Cl en milieu basique, il y a formation d'éthers selon une réaction du type Wiliamson.

Dans le cas du bromure d'allyle, il s'agit d'une substitution nucléophile d'ordre I (SN_1), le cation formé par la coupure de la liaison C - Br étant relativement stable :

$$CH_2 = CH - CH_2 - Br \longrightarrow \left[CH_2 = CH - \overset{+}{C}H_2\right] \rightleftharpoons \left[\overset{+}{C}H_2 - CH = CH_2\right] + Br^-$$

En milieu basique, le P.A.V. est partiellement ionisé suivant l'équilibre :

$$- CH_2 - \underset{OH}{CH} - + OH^- \rightleftharpoons -CH_2 - \underset{\overset{-}{O}}{CH}- + H_2O$$

d'où formation de l'éther allylique :

$$(-CH_2 - \underset{O - CH_2 - CH = CH_2}{CH} -)_n$$

I-I-2- Etude des conditions expérimentales

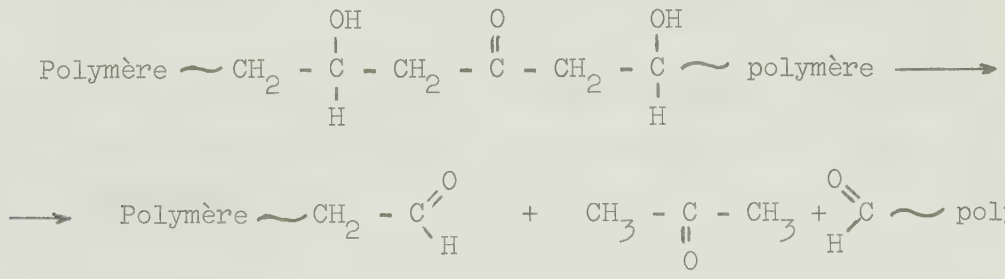
Deux types de réactions sont envisageables :

- En milieu homogène, les réactifs étant dissous dans un solvant commun. Diverses études ont été faites dans ce sens : préparation d'éthers sulfopropyliques du P.A.V. par action de l'hydrure de sodium dans le DMSO, puis de la propane sulfone (33).
- En milieu hétérogène, le P.A.V. étant en suspension dans une solution des réactifs. Cette méthode est très employée dans le cas de la cellulose : préparation de l'éther allylique (32), (34), (35), de l'éther butylique (34).

Pour des raisons de commodité, nous avons choisi la méthode hétérogène ; le P.A.V. est d'abord dissous dans l'eau puis reprécipité par l'acétone afin d'augmenter la porosité, donc l'accessibilité aux réactifs. Le produit reprécipité est alors mis en suspension dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium pendant un certain temps, essoré, puis ajouté à une solution de bromure d'allyle dans l'acétone porté à reflux.

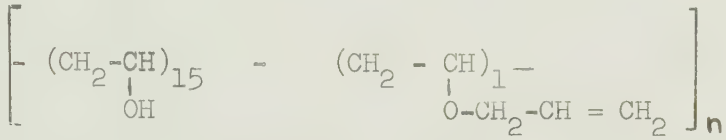
La réaction d'éthérification étant une SN_1 , nous avons choisi l'acétone à cause de sa constante diélectrique relativement élevée (ε = 20 à 25°C), ce qui favorise la formation du cation allylique.

Afin d'éviter des réactions d'oxydation, toutes ces opérations sont effectuées sous azote ; l'action prolongée de l'hydroxyde de sodium sur le P.A.V. en présence d'air conduit à la formation de groupes carbonyles par oxydation des fonctions hydroxyles, puis à des coupures de chaînes (20):



Pour notre part, nous n'avons pas mis en évidence la formation de groupements carbonyles pour une réaction effectuée à l'air (spectrographie infra-rouge).

Cette méthode n'a pas donné de résultats satisfaisants ; le taux d'allylation maximum obtenu n'est que de un motif allyle pour quinze motifs non modifiés :



De plus, le bromure d'allyle est un produit peu courant, d'un prix élevé, d'où la mise au point d'une méthode utilisant le chlorure d'allyle.

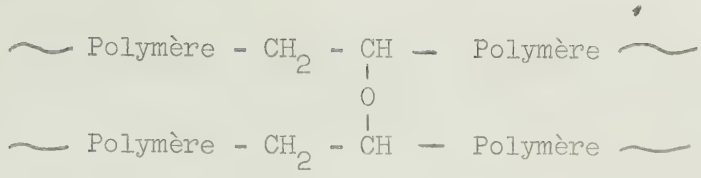
I-2- ACTION DU CHLORURE D'ALLYLE SOUS PRESSION

Le principe de la réaction est identique, mais le chlorure d'allyle a une réactivité inférieure au bromure, la liaison C - Cl étant plus stable.

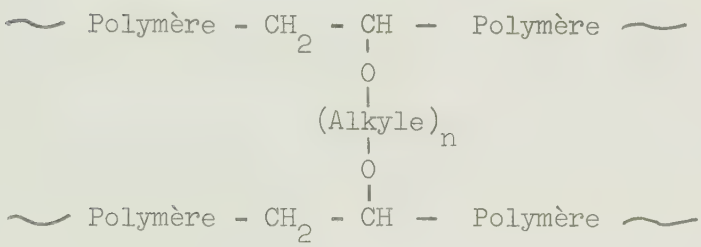
Cette faible réactivité doit être compensée par une augmentation de la température de réaction ; le point d'ébullition du chlorure d'allyle étant de 45°C sous une atmosphère, il est nécessaire de travailler sous pression. La réaction s'effectue toujours en phase hétérogène, mais l'étape dissolution-reprécipitation du P.A.V. peut être supprimée, l'augmentation de pression favorisant la pénétration des réactifs à l'intérieur du polymère.

Une difficulté est apparue lors de la mise au point de cette méthode : le produit obtenu dans les conditions décrites est totalement insoluble aussi bien dans les solvants du P.A.V. que dans les solvants organiques classiques. Cette insolubilisation provient probablement d'une réticulation du polymère, celle-ci pouvant intervenir de deux façons :

- Déshydratation du P.A.V. en milieu basique avec formation de ponts éthers intermoléculaires conduisant à un produit de structure :

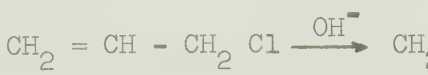


- Intervention des fonctions allyles portées par la chaîne, les conditions de la réaction (température et pression élevées) pouvant donner lieu à un amorçage radicalaire donnant un composé de structure :



Pour vérifier la première hypothèse, nous avons effectué laréaction dans les mêmes conditions, mais sans chlorure d'allyle, afin de nous affranchir des doubles liaisons ; dans ce cas, le produit obtenu est parfaitement soluble et le spectre infra-rouge montre l'absence de fonctions éther. Il n'y a donc pas de déshydratation du P.A.V. dans les conditions de la réaction et l'insolubilisation ne peut être due qu'à la présence des doubles liaisons sur la chaîne.

Cette hypothèse est facilement vérifiée en ajoutant de l'hydroquinone dans le milieu réactionnel ; le produit obtenu est alors parfaitement soluble, la solubilité étant cependant fonction du nombre de motifs modifiés, comme nous le verrons dans la partie suivante. L'hypothèse de la réticulation par les fonctions allyles est renforcée par la présence dans le milieu réactionnel de diallyl-éther, sous-produit de la réaction ; le chlorure d'allyle en milieu basique s'hydrolyse facilement en alcool allylique:



qui se déshydrate ensuite pour former le diallyl éther (32) :

L'hydroquinone jouant le rôle d'inhibiteur de polymérisation radicalaire empêche la réticulation et permet d'obtenir un produit soluble.

Le P.A.V. ainsi modifié se caractérise essentiellement par son taux d'éthérification ou taux d'allylation qui conditionne la plupart des propriétés du polymère.

II - ETUDE ET CARACTERISATION

Le produit obtenu se présente sous la forme d'une poudre légèrement jaune d'aspect identique au P.A.V. non modifié.

La première étude sur le polymère modifié a concerné le dosage des doubles liaisons par iodométrie, puis sa caractérisation par spectrographie infra-rouge et résonance magnétique nucléaire.

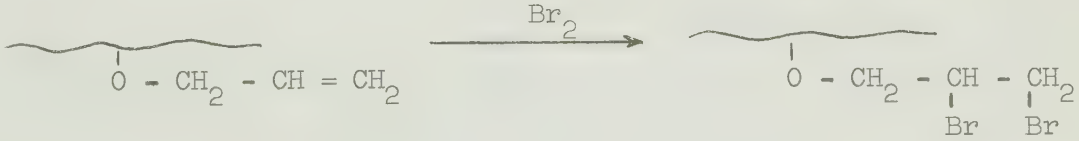
2-I- INDICE DE DOUBLE-LIAISON. TAUX D'ALLYLATION

Le polymère modifié a pour structure :

$$\left[(CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH})_n - (CH_2 - \underset{\underset{O - CH_2 - CH = CH_2}{|}}{CH} -)_1 \right]$$

Nous appelerons taux d'allylation le rapport $\frac{1}{n}$, n représentant le nombre de motifs non modifiés pour un motif modifié. Il s'agit évidemment d'une répartition statistique, les groupements allyles n'étant pas répartis régulièrement le long de la chaîne en raison du caractère hétérogène de la réaction.

Le dosage est effectué par bromation des doubles liaisons par le mélange bromure-bromate en milieu aqueux



Cette réaction est favorisée par les ions mercuriques Hg^{++} par formation d'un complexe mercure-brome qui augmente la vitesse d'addition.

Par addition d'iodure de potassium, le brome est transformé en iode que l'on titre par du thiosulfate. Le dérivé bromé est insoluble, ce qui rend le dosage délicat, l'iode s'adsorbant fortement sur le précipité, d'où la nécessité d'opérer lentement.

En tenant compte des masses respectives des motifs :

$- CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} -$ M = 44 g

$- CH_2 - \underset{\underset{O - CH_2 - CH = CH_2}{|}}{CH}$ M = 84 g

le calcul donne :

$$n = \frac{100\ m}{(V_2 - V_1)2{,}2\ N} - 1{,}909$$

m = Masse de la prise d'essai de P.A.V. modifié exprimée en g
V_1 = Volume en cm^3 de thiosulfate pour l'essai
V_2 = Volume en cm^3 de thiosulfate pour le témoin
N = Normalité du thiosulfate
n = Nombre de motifs non modifiés pour un motif modifié

Suivant la durée de la réaction, pour une température déterminée (80°C), nous avons obtenu les résultats donnés par le tableau I :

Durée de la réaction en heure	Taux d'allylation : $\frac{1}{n}$
5	$\frac{I}{12{,}6}$
7	$\frac{I}{7{,}2}$
24	$\frac{I}{5{,}3}$

Tableau N° I -

2-2 ETUDE DE L'ETHER ALLYLIQUE PAR SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE

Le spectre du polymère est enregistré à partir d'un film obtenu par évaporation d'une solution aqueuse ; il présente les modifications suivantes par rapport au P.A.V. non modifié :

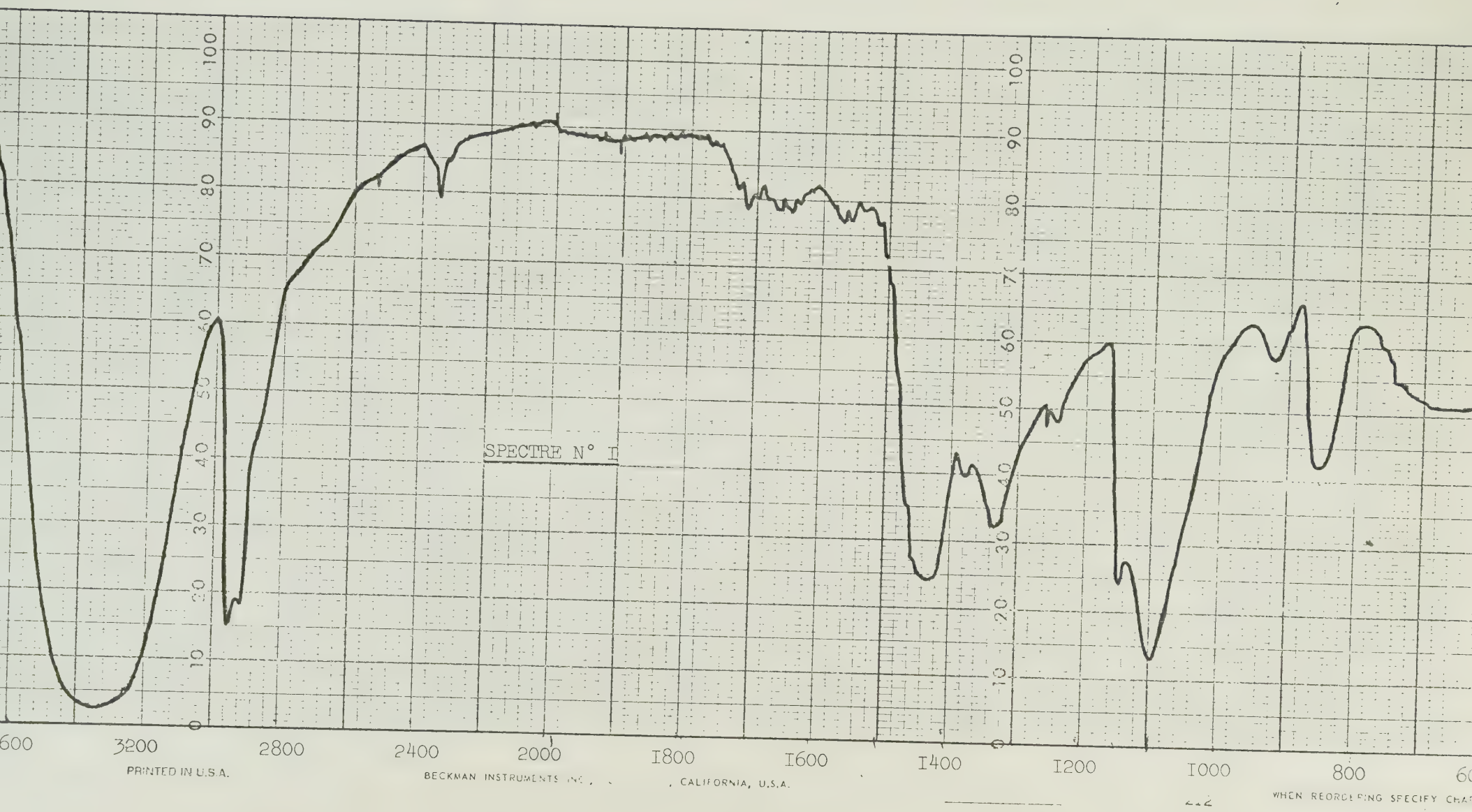
- vibration de valence ν ($C-H_2$ insaturé) à 3080 cm^{-1} et ν (C-H insaturé) à 3010 cm^{-1}
- ν (C-H saturé) à 2850 cm^{-1}
- ν (C=C) à 1642 cm^{-1}
- vibration de déformation γ (C-H insaturé) à 1000 cm^{-1} et à 916 cm^{-1}
- vibration de valence ν (C-O) de l'éther à 1100 cm^{-1}. Cette vibration existe déjà dans le P.A.V. à cause des fonctions alcool, la modification se traduisant seulement par un élargissement du massif.

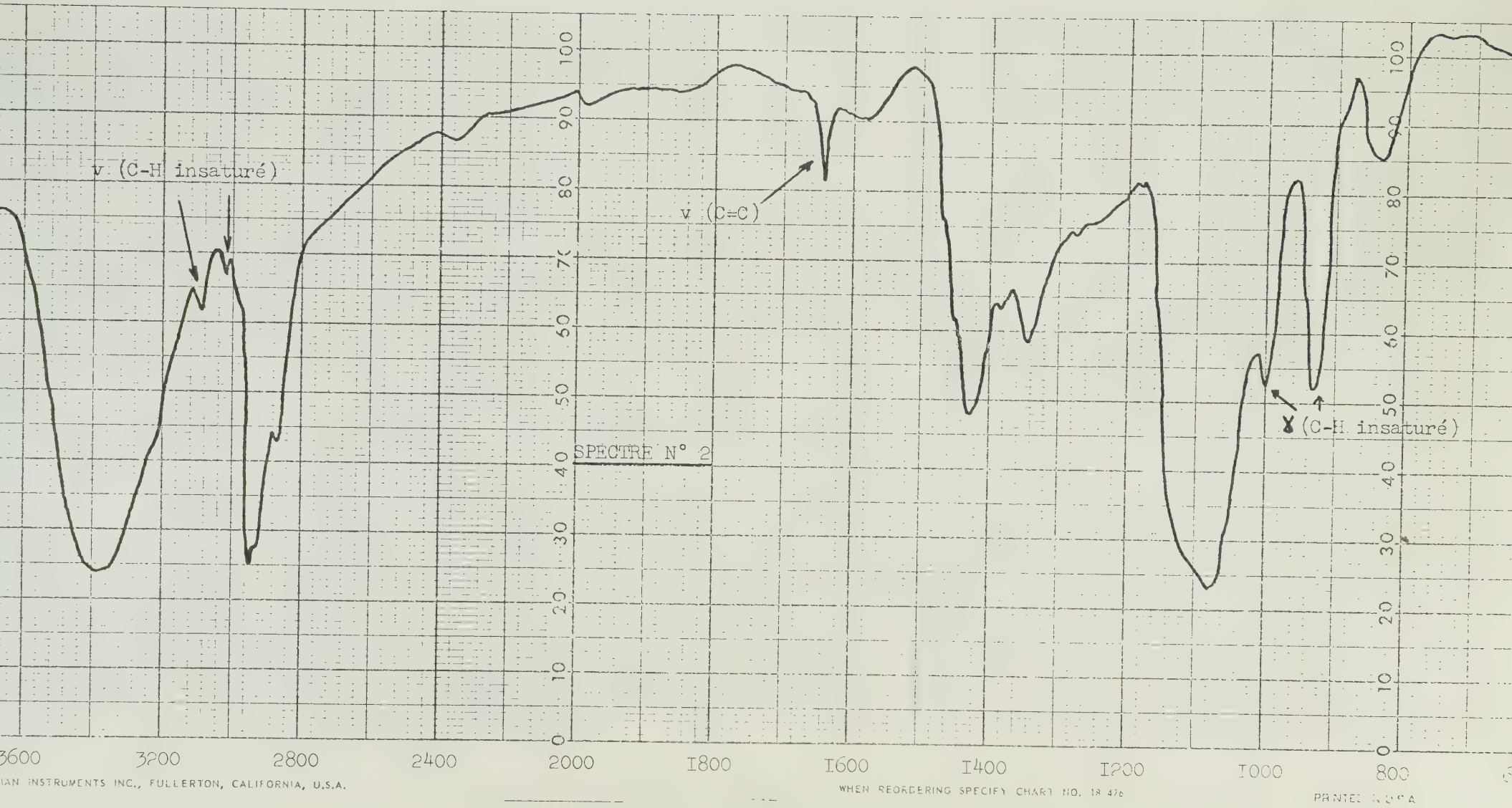
Nous avons vu précédemment que les pics à 850 et 916 cm^{-1} du P.A.V. sont caractéristiques de la structure du polymère, particulièrement de la stéréo-régularité. Le rapport des densités optiques $\frac{D_{916}}{D_{850}}$ est inférieur à l'unité pour le P.A.V. modifié.

Dans le cas de l'éther allylique, nous constatons une inversion de ce rapport qui devient supérieur à un et qui croît régulièrement avec le taux d'allylation. Il peut y avoir deux explications à ce phénomène :

- changement de structure de la chaîne du polymère, d'où une variation du rapport $\frac{D_{916}}{D_{850}}$
- superposition de deux pics à 916 cm^{-1} : celui caractéristique du P.A.V. et celui correspondant à la vibration γ (C-H insaturé).

Nous avons résolu le problème en synthétisant l'éther propylique du P.A.V. en employant le bromure de propyle au lieu du bromure d'allyle :

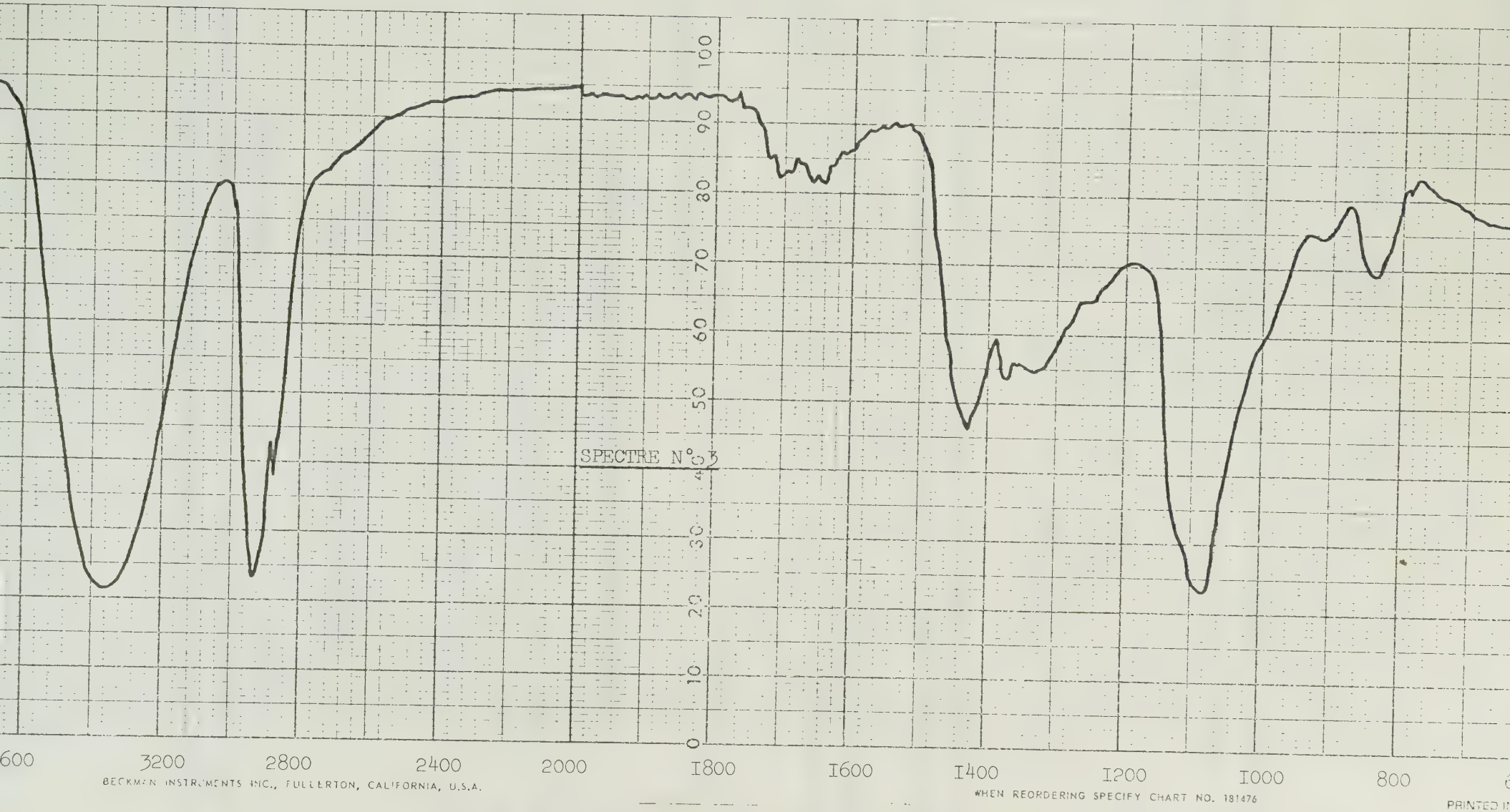

SPECTRE N° I
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
3200
2800
2400
2000
I800
I600
I400
I200
I000
800
PRINTED IN U.S.A.
BECKMAN INSTRUMENTS INC.
, CALIFORNIA, U.S.A.
WHEN REORDERING SPECIFY CHA

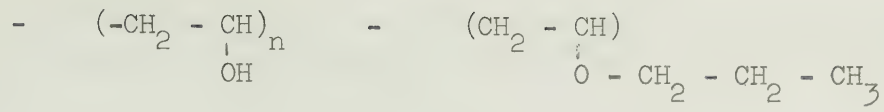


IAN INSTRUMENTS INC., FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

WHEN REORDERING SPECIFY CHART NO. 18 476

PRINTED U.S.A.


SPECTRE N° 3
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
600
3200
2800
2400
2000
I800
I600
I400
I200
I000
800
BECKMAN INSTRUMENTS INC., FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.
WHEN REORDERING SPECIFY CHART NO. 181476



Si l'augmentation de D_{916} est due à un changement de structure, celleci devrait également apparaître dans le cas de l'éther propylique, or, nous obtenons les résultats suivants :

P.A.V. : $\frac{D_{916}}{D_{850}} = 0,633$

P.A.V. propylé $\frac{D_{816}}{D_{850}} = 0,635$

L'éthérification ne produit donc pas de changement important de structure et l'augmentation de D_{916} provient de la superposition des deux pics.

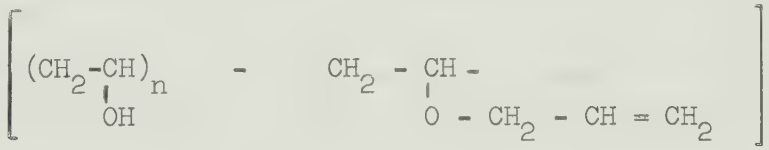
Les spectres N° I, N° 2 et N° 3, montrent les absorptions comparées du P.A.V., du P.A.V. allylé avec un taux de I sur 3, et du P.A.V. propylé avec un taux de I sur IO environ.

Le taux de substitution dans le cas de l'éther propylique est déterminé par microanalyse.

2-3- SPECTROGRAPHIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés sur un appareil VARIAN dans l'oxyde de deutérium D_2O, le T.M.S. étant pris comme référence interne.

La structure étudiée est la suivante :



La résolution des spectres est très mauvaise sur l'appareil employé, principalement pour les bandes correspondant aux enchaînements $-CH_2 - \underset{|}{CH} -$ qui apparaissent sous forme de massifs très larges et arrondis.

Le spectre N° 4 correspondant à un taux de substitution de I sur I2 présente les caractéristiques suivantes :

- I massif centré à I,6 p.p.m.
  attribué au CH_2 de la chaîne
- I massif centré à 4 p.p.m.
  correspondant au CH de la chaîne et aux CH_2 saturés
  du groupement.allyle :

$$(-CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{C}(H)-)_n \quad - \quad (CH_2 - \underset{\underset{O - C(H_2) - CH = CH_2}{|}}{C}(H)-)$$

Il n'a pas été possible de les différencier.

- I massif entre 5 et 6 p.p.m. qui correspond aux protons allyliques $O - CH_2 - C(H) = C(H_2)$

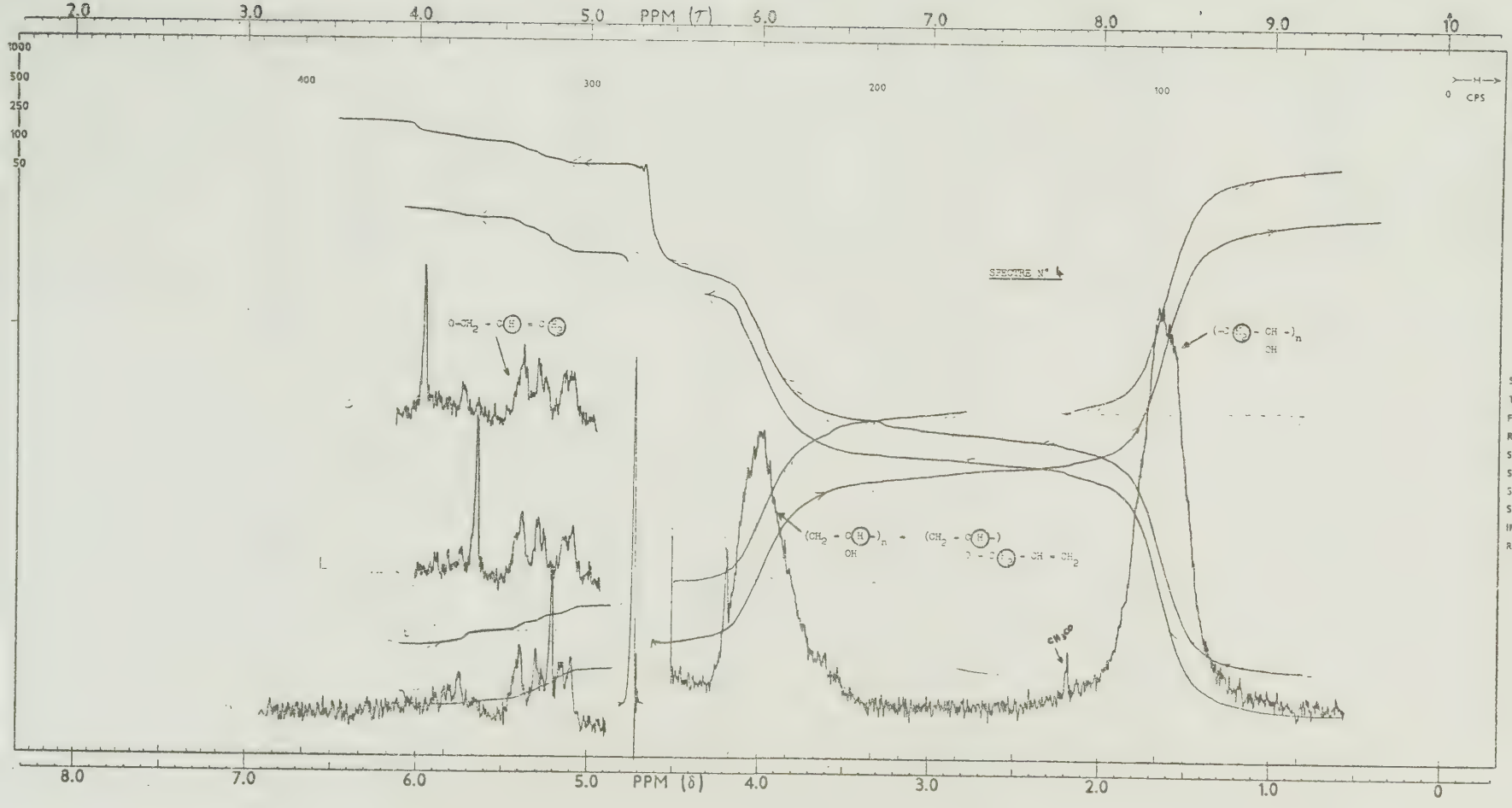
La résolution de cette région est meilleure et présente bien les pics caractéristiques d'un groupement allyle.

Le spectre étant enregistré dans D_2O, on ne met pas en évidence le pic correspondant aux hydroxyles.

En utilisant l'intégration des différents massifs, nous pouvons calculer le taux d'allylation, mais ceci présente peu d'intérêt, la précision étant moindre que celle obenue par dosage.

Dans le spectre du P.A.V. non modifié, nous pouvons noter la présence de groupements $-\underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$ donnant un pic à 2,3 p.p.m. ; il s'agit des acétates résiduels qui disparaissent pratiquement lors de la réaction d'allylation comme le montre le spectre du P.A.V. modifié.

Nous avons essayé sans succès d'améliorer la résolution en prenant le diméthyl sulfoxyde deutéré comme solvant.



60 MC NMR SPECTRUM NO. 3

OPERATOR: _____ DATE 1/ -

SAMPLE: _____

A.P.V. allyle I
≈ 5 % dans D_2O

SOLVENT		
TEMPERATURE		°C
FILTER BANDWIDTH		cps
R.F. FIELD		mG
SWEEP TIME		sec
SWEEP WIDTH		cps
SWEEP OFFSET		cps
SPECTRUM AMP.		
INTEGRAL AMP.		
REMARKS:		

CHART S60-C

VARIAN S.A.
BP 12 - 91 ORSAY
Tel. 920.83.12

La résonance magnétique nucléaire n'apporte finalement que peu de résultats intéressants pour la caractérisation du produit en raison même de son caractère de polymère ; des études plus poussées ont déjà été faites sur la détermination de la structure du P.A.V. par R.M.N. (20), (3), mais demandent un appareillage beaucoup plus performant que celui dont nous disposions.

Pour notre étude, le seul point intéressant est la confirmation de la présence de fonctions allyles sur la chaîne.

3 - MODIFICATION DES PROPRIETES PAR RAPPORT AU P.A.V.

Initialement, nous avons choisi le P.A.V. pour ses remarquables propriétés filmogènes et pour son caractère hydrophile, les membranes étant appelées à travailler en milieu aqeux. Nous allons voir dans quelle mesure l'introduction de groupements allyles sur la chaîne modifie ces propriétés.

3-I - STRUCTURE

Nous utilisons les densités optiques à 916 et 850 cm^{-1} dans les relations suivantes :

$$\% \text{ de syndiotactique} = 60 \left(\frac{D_{916}}{D_{850}}\right) + 7$$

$$\% \text{ d'isotactique} = 59 - 78 \left(\frac{D_{916}}{D_{850}}\right)$$

$$\% \text{ d'hétérotactique} = 18{,}7 \left(\frac{D_{916}}{D_{850}}\right) + 34$$

Pour le P.A.V. non modifié, nous obtenons les valeurs suivantes :

$$\frac{D_{916}}{D_{850}} = 0,633$$

% de syndiotactique = 45
% d'isotactique = 9,6
% d'hétérotactique = 45,4

Il ne s'agit pas de valeurs très précises, mais cette méthode permet d'évaluer à environ 54 % le degré de tacticité du P.A.V.

Nous venons de voir que pour l'éther propylique $\frac{D_{916}}{D_{850}} = 0,635$

Par analogie, nous pensons que cette valeur doit être identique pour l'éther allylique, le remplacement d'un groupement propyle par un groupement allyle n'apportant que peu de modifications structurales.

La réaction d'éthérification n'altère donc pratiquement pas la structure du polymère

3-2- COMPORTEMENT EN SOLUTION

Le P.A.V. non modifié est soluble dans l'eau et la solubilité augmente avec la température comme le montrait la figure II.

Pour le P.A.V. partiellement éthérifié, le comportement en solution est différent ; la solubilité en fonction de la température passe par un maximum, la température correspondant à ce maximum étant fonction du taux d'allylation. Pour un taux de I sur 9, le maximum est atteint pour 45°C et la solubilité devient nulle à 75°C.

Ces variations de solubilité s'expliquent par une rupture d'une partie des liaisons hydrogène intermoléculaires, les groupements allyles provoquant un écartement des chaînes macromoléculaires.

Ce phénomène de non solubilité aux températures élevées a pour conséquence principale l'impossibilité de réaliser le greffage à des températures supérieures à celle correspondant au maximum, c'est-à-dire environ 45°C.

Bien que le polymère ne soit pas soluble à chaud, la technique de dissolution comporte deux étapes : chauffage préalable du mélange P.A.V. modifié - eau jusqu'à environ 80°C pour assurer un bon gonflement du polymère, puis refroidissement sous agitation pour assurer la dissolution. Le solubilité est meilleure dans les mélanges eau - méthanol (50/50) en raison du caractère organique marqué des groupements allyles.

3-3- PROPRIETES FILMOGENES - GONFLEMENT

Le P.A.V. partiellement éthérifié conserve de remarquables propriétés filmogènes. Les groupements allyles jouent le rôle de plastifisant interne, ce qui se traduit par une augmentation de l'élasticité et une diminution de la charge limite de rupture, comme le montre la figure IV.

Nous avons étudié le gonflement à 20°C dans une solution 0,I N de NaCl dans l'eau du P.A.V. modifié en fonction de la température de traitement thermique. Nous constatons d'abord que le gonflement du P.A.V. allylé est supérieur à celui du P.A.V. non modifié, quelle que soit la température de traitement.

Le gonflement du P.A.V. décroît régulièrement tandis que pour le P.A.V. modifié, on note un minimum de gonflement pour environ I87°C, ce qui correspond à une dégradation qui l'emporte sur les réarrangements de structure, particulièrement l'augmentation de cristallinité responsable de la chute du gonflement. L'allure de la courbe est sensiblement la même lorsque le taux d'allylation passe de I sur 5 à I sur 9 comme le montre la figure V. La courbe relative au P.A.V. propylé présente également un minimum vers I87°C.

3-4- COMPATIBILITE AVEC LES MONOMERES

Comme nous le verrons par la suite, le greffage est effectué en irradiant un film constitué d'un mélange de P.A.V. modifié, de monomères porteurs de groupements actifs et d'agents réticulants, d'où la nécessité d'une bonne compatibilité entre ces constituants.

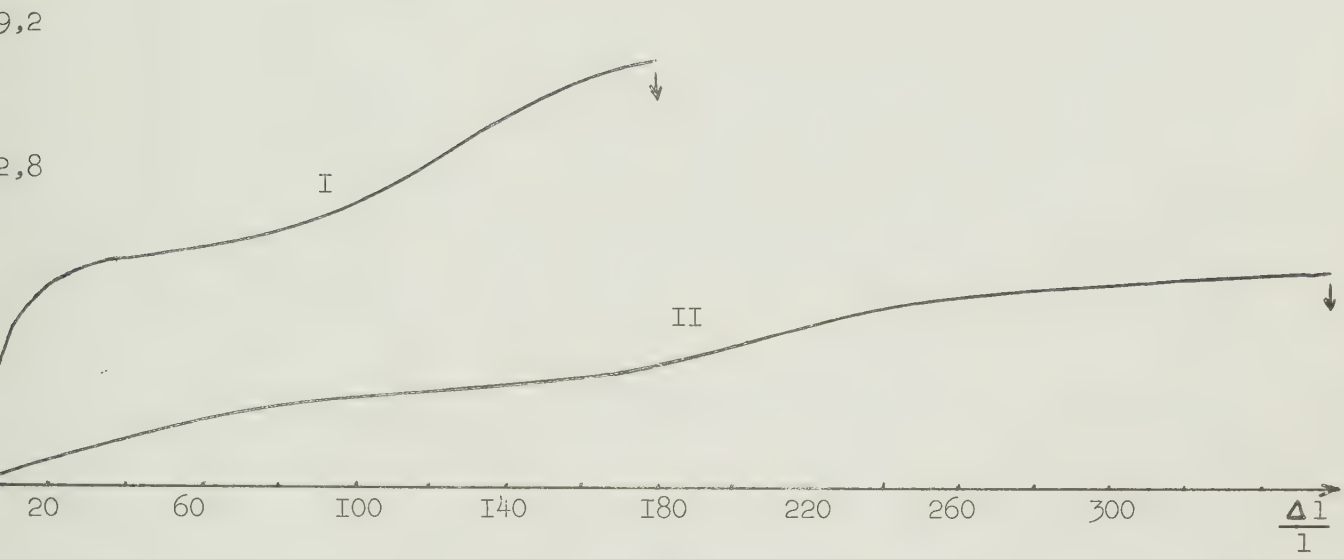


Fig. IV - Allongement relatif en fonction de la force en kg appliquée.

Courbe I : P.A.V. non modifié

Courbe II : P.A.V. modifié (taux d'allylation = $\frac{1}{9}$)

Mesures réalisées sur une membrane de largeur 5,0 cm, d'épaisseur I00 µ sous atmosphère conditionnée (20°C et 65 % d'humidité).

P.A.V. non modifié

- Allongement maximum = I90 %
- F_{maxi} = I8 kgf

P.A.V. modifié

- Allongement maximum = 365 %
- F_{maxi} = I0,5 kgf

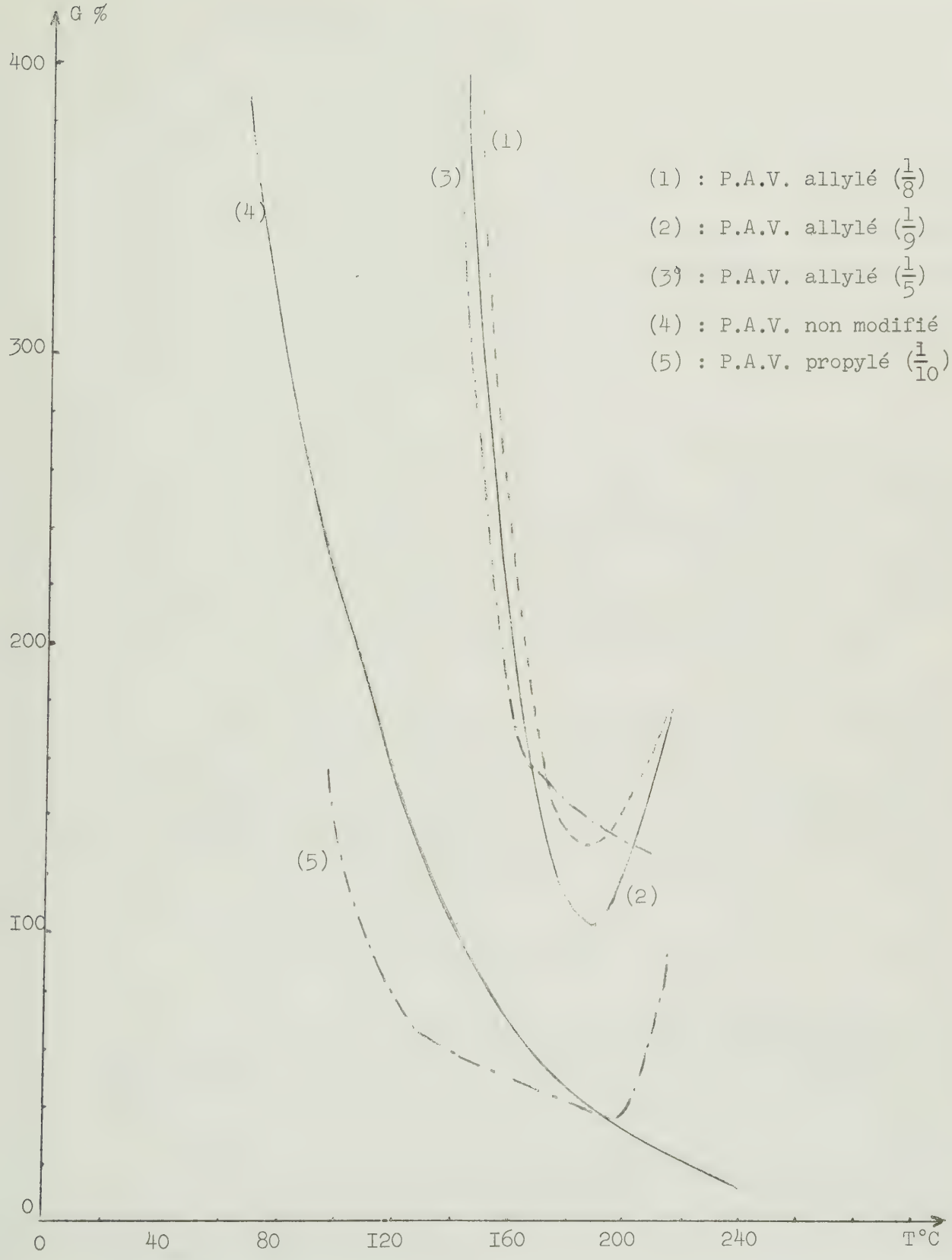


Fig. 5 - Gonflement en fonction de la température de traitement thermique (dans une solution aqueuse NaCl 0,I N)

Dans un premier stade, nous avons utilisé le vinyl sulfonate de sodium $CH_2 = CH\text{-}SO_3\,Na$ comme monomère porteur de groupements actifs ; celui-ci est parfaitement compatible avec le P.A.V., mais pour un taux d'allylation dépassant I sur I5, il se produit une démixtion dès que la teneur en eau, directement reliée au gonflement, devient inférieure à 500 % (Masse d'eau sur masse des autres constituants). Or, ce gonflement est encore trop important pour permettre l'irradiation (le membrane n'est pas assez sèche), d'où la nécessité de choisir un autre monomère : l'acide vinyl-sulfonique $CH_2 = CH - SO_3H$ qui présente un caractère minéral moins marqué que son sel de sodium ; dans ce cas, la compatibilité est totale quel que soit le gonflement avant irradiation.

L'emploi de l'acide vinyl-sulfonique présente cependant un inconvénient ; il s'agit en effet d'un acide fort donnant un pH très faible au sein même de la membrane, d'où l'impossibilité de réaliser un traitement thermique après l'irradiation sans effectuer un lavage en milieu basique afin d'éliminer l'homopolymère et de neutraliser les groupements SO_3-H greffés ; sans ce lavage, le polymère se dégrade très rapidement.

Nous avons donc envisagé de neutraliser avant greffage l'acide vinyl-sulfonique par une amine tertiaire, afin de diminuer le caractère minéral du cation (Na^+ remplacé par $(R)_3 - N^+$) et de pouvoir ainsi effectuer un traitement thermique aussitôt après le greffage. La triméthyl amine a été retenue en raison de sa faible masse molaire ; elle conduit au monomère suivant :

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{N^+H}}}} , \bar{S}O_3 - CH = CH_2$$

La compatibilité avec le P.A.V. modifié est meilleure que pour le sel de sodium, mais nettement insuffisante pour que le produit puisse être retenu.

Finalement, l'acide vinyl sulfonique a été retenu, ce qui nous amènera à effectuer une neutralisation après greffage, afin de rendre le traitement thermique possible.

3-5- MASSE MOLAIRE

Nous savons, qu'en milieu basique, le P.A.V. se dégrade en présence d'oxygène ; cette dégradation se traduit par une diminution de la masse molaire.

En mesurant la masse molaire avant et après éthérification, nous pouvons voir si cette dégradation se produit en opérant sous azote. Plusieurs méthodes étaient envisageables :

- La viscosimétrie, difficilement applicable, la viscosité des solutions de P.A.V. modifié étant fonction du taux d'allylation.

- L'osmométrie qui donne de mauvais résultats en raison de la grande polydispersité du P.A.V. non modifié.

- La mesure de tension de vapeur, peu adaptée au domaine qui nous intéresse (masses molaires trop élevées).

Nous avons finalement retenu la chromatographie sur gel perméable (G.P.C.) qui a, en plus, l'avantage de renseigner sur la dispersité du polymère étudié.

Nous avons travaillé sur des solutions aqueuses en utilisant trois colonnes :

- Porasil A
- Porasil E
- Porasil DX (désactivé)

L'appareil est celui de WATERS ASSOCIATES.

Dans un premier temps, nous n'avons pas effectué l'étalonnage des colonnes. En effet, connaissant la masse molaire du P.A.V. non modifié, si nous trouvons des volumes d'élution Ve égaux pour les deux polymères, l'étalonnage devient inutile. Par contre, si les volumes d'élution diffèrent, un étalonnage sera indispensable pour chiffrer le "taux de dégradation". (Ve et la masse molaire varient en sens inverse).

Nous obtenons les résultats suivants :

- P.A.V. non modifié (figure II)

  Massif très large centré sur Ve = I32 ml ; Nous constatons la grande polydispersité du polymère.

- P.A.V. modifié (taux d'allylation I/9) (figure I2)

  Massif centré sur Ve = I3I ml. Ici, la répartition est beaucoup plus étroite, les plus faibles masses (Ve>I32 ml) ayant pratiquement disparu.

Nous pouvons donc conclure à la non dégradation du polymère lors du traitement d'allylation ; en outre, les faibles masses molaires disparaissent, probablement par dissolution dans le mélange eau-acétone-chlorure d'allyle.

III - SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MONOMERES

1 - MONOMERES PORTEURS DE GROUPEMENTS ACTIFS

1-1- VINYL-SULFONATE DE SODIUM

1-1-1- Synthèse et purification

Nous avons utilisé la méthode mise au point par D.S. BRESLOW, R.R. HOUGH et G.T. FAIRCLOUGH (36). Le monomère est obtenu par action de l'anhydride sulfurique SO_3 sur l'éthanol. La réaction comporte trois étapes :

- Formation de l'ester sulfurique :

$$C_2H_5OH + SO_3 \xrightarrow{0\text{-}5°C} C_2H_5 - O\text{-}SO_3H$$

- Addition d'une seconde mole de SO_3 pour former l'acide éthionique :

$$C_2H_5 - O - SO_3H \xrightarrow{50°C} HO_3S - O - CH_2\text{-}CH_2\text{-}SO_3H$$

- Elimination d'une mole de H_2SO_4 :

$$HO_3S - O - CH_2 - CH_2 - SO_3H \xrightarrow{NaOH,\ 65°C} CH_2{=}CH\text{-}SO_3Na + Na_2SO_4$$

Le monomère est obtenu en solution aqueuse contenant du sulfate de sodium et également de l'homopolymère $(- CH_2 - \underset{\underset{SO_3Na}{|}}{CH} -)_n$ formé lors du chauffage en présence de soude. Le polyvinylsulfonate est insoluble dans un mélange eau-méthanol pour une teneur en alcool de 70 % en poids (37). Nous avons utilisé cette méthode de purification, l'alcool étant éliminé par évaporation sous vide. Le monomère est conservé en solution aqueuse à environ 20 % en poids ; pour les conservations de longue durée, il est nécessaire de le stabiliser par un thiosulfate alcalin (de 0,I à I %) (38).

1-1-2 - Caractérisation et dosage

Le vinyl-sulfonate est dosé par addition de brome suivant la réaction :

$$CH_2 = CH - SO_3Na \xrightarrow{Br_2} \underset{Br}{\overset{|}{CH_2}} - \underset{Br}{\overset{|}{CH}} - SO_3Na$$

La présence du groupement $-SO_3$ en α de la double liaison diminue considérablement la vitesse d'addition du brome sur la double liaison ; $-SO_3$ est, en effet, un agent électrophile fort en raison de la participation des orbitales 3 d du soufre, d'où une conjugaison avec la double liaison carbone-carbone adjacente.

Le dérivé bromé est d'ailleurs instable et il élimine très facilement une molécule de HBr (39) :

$$\underset{Br}{\overset{|}{CH_2}} - \underset{Br}{\overset{|}{CH}} - SO_3Na \qquad CH_2 = \underset{Br}{\overset{|}{C}} - SO_3Na + HBr$$

Dans les conditions du dosage, c'est-à-dire en milieu aqueux, la réaction de bromation est très lente ; nous avons étudié sa cinétique en mesurant le rapport $\frac{\text{quantité de monomère bromé}}{\text{quantité introduite}}$ en fonction du temps ; les résultats sont résumés dans le tableau II et réprésentés par la figure 6. Nous voyons qu'une durée de réaction de 8 heures est nécessaire pour obtenir une bromation supérieure à 99 %.

Durée de la réaction en heure.	$V_2 - V_1$	[Dérivé bromé]	$\frac{[\text{Dérivé bromé}]}{[\text{Monomère}] \text{ au temps } 0}$
0,333	I7,0	0,085	0,477
0,50	20,4	0,I02	0,566
I,0	26,8	0,I34	0,744
I,58	30,7	0,I53	0,852
2,08	3I,9	0,I59	0,883
3,0	33,6	0,I68	0,933
5,0	34,8	0,I74	0,966
8,08	35,4	0,I77	0,986
24,36	35,8	0,I79	0,994

V_2 = nombre de ml de thiosulfate pour le témoin.

V_1 = nombre de ml de thiosulfate pour l'essai.

TABLEAU II

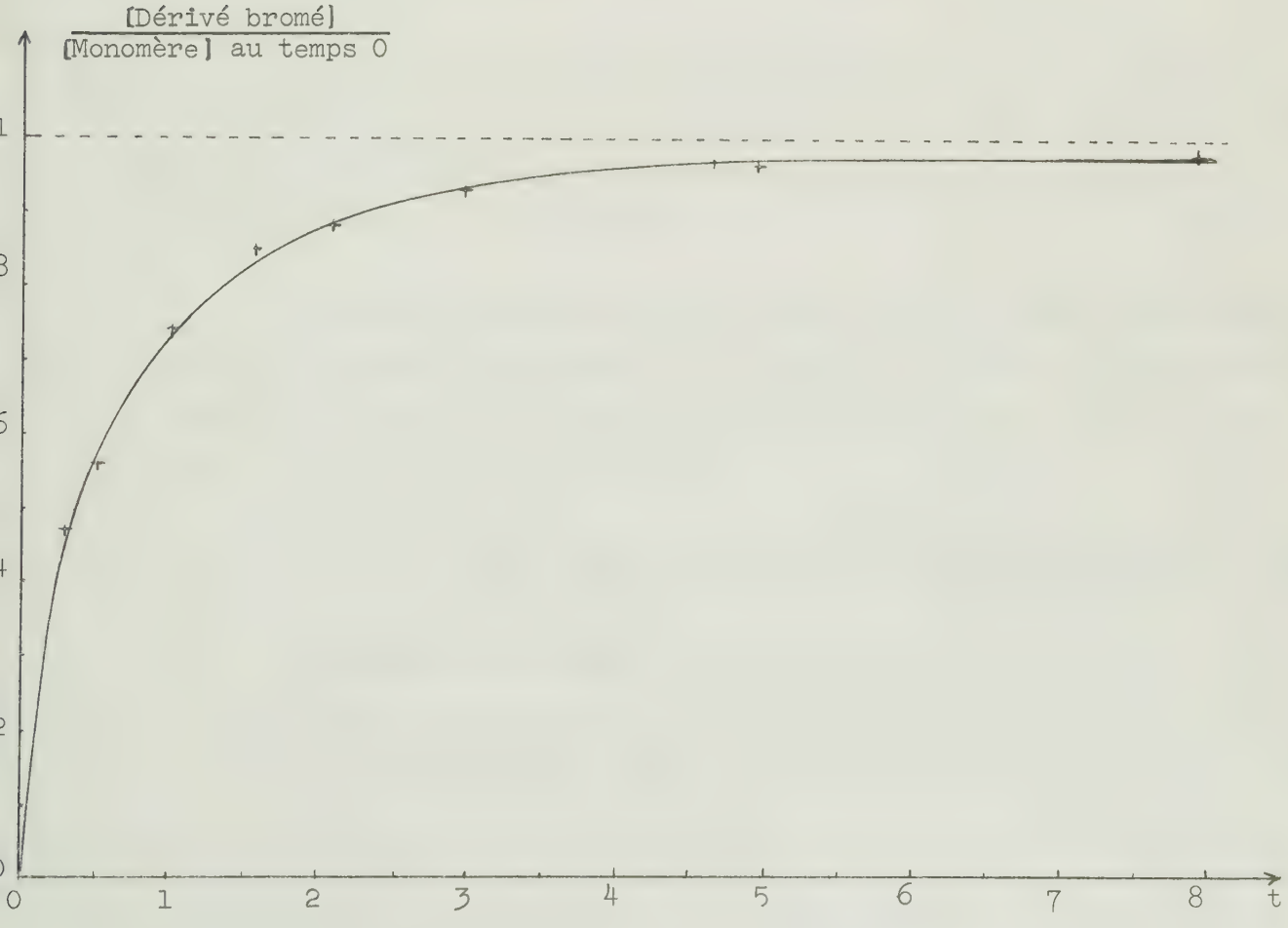


Fig. 6

Le spectre infra-rouge du produit présente le pic caractéristique des groupements $-SO_3^-$ à I200 cm^{-1}.

1-2 - ACIDE VINYL-SULFONIQUE

Le vinyl sulfonate de sodium étant incompatible avec le P.A.V. modifié, il faut passer à la forme acide $CH_2 = CH - SO_3 H$.

1-2-1- Synthèse

Deux méthodes sont envisageables :

- Saturation de la solution de vinyl sulfonate de sodium par de l'acide chlorhydrique gazeux suivi d'une distillation de l'acide formé (36).
- Passage de la solution sur résine échangeuse d'ions R-H :

$$CH_2 = CH - SO_3 Na \xrightarrow{R-H} CH_2 = CH - SO_3 H + RNa$$

Nous avons successivement essayé les deux méthodes ; la première a été rapidement abandonnée en raison du point d'ébullition élevé de l'acide vinyl-sulfonique : I27°C sous I mm de mercure, une partie du monomère se polymérisant lors de la distillation.

La deuxième méthode a donné de bons résultats ; nous avons utilisé une résine fortement acide MERCK N° I de capacité 4,5 meq/g. L'inconvénient de cette méthode est qu'il faut travailler en milieu assez dilué, d'où une étape de reconcentration assez longue.

1-2-2- Caractérisation - Détermination de la pureté par R.M.N.

Deux dosages sont possibles :

- dosage des fonction H^+
- dosage des doubles liaisons C = C

Si le produit est pur $[H^+] = [C = C]$.

Nous obtenons effectivement ce résultat pour le produit obtenu par distillation ; pour celui échangé sur résine : $[H^+]$ est supérieur à $[C = C]$ ce qui montre la présence d'un ou plusieurs acides saturés. On caractérise facilement H_2SO_4 qui provient du sulfate de sodium présent dans la solution avant passage sur résine ; cet acide est éliminé par l'hydroxyde de baruym $Ba(OH)_2$ (Le vinyl sulfonate de baryum est soluble).

Un nouveau dosage effectué après cette élimination montre encore que $[H^+]$ est supérieur à $[C = C]$ avec $\frac{[H^+]}{[C = C]} = I,I8$.

La spectrographie de R.M.N. permet de mettre en évidence la présence d'acide iséthionique qui est un sous-produit de la synthèse du vinyl sulfonate. Cet acide se forme lors de la dernière étape par action de la soude sur l'acide éthionique :

- réaction normale

$$HO_3S - O - CH_2 - CH_2 - SO_3H \xrightarrow{NaOH} CH_2 = CH - SO_3\,Na$$

- réaction parasite

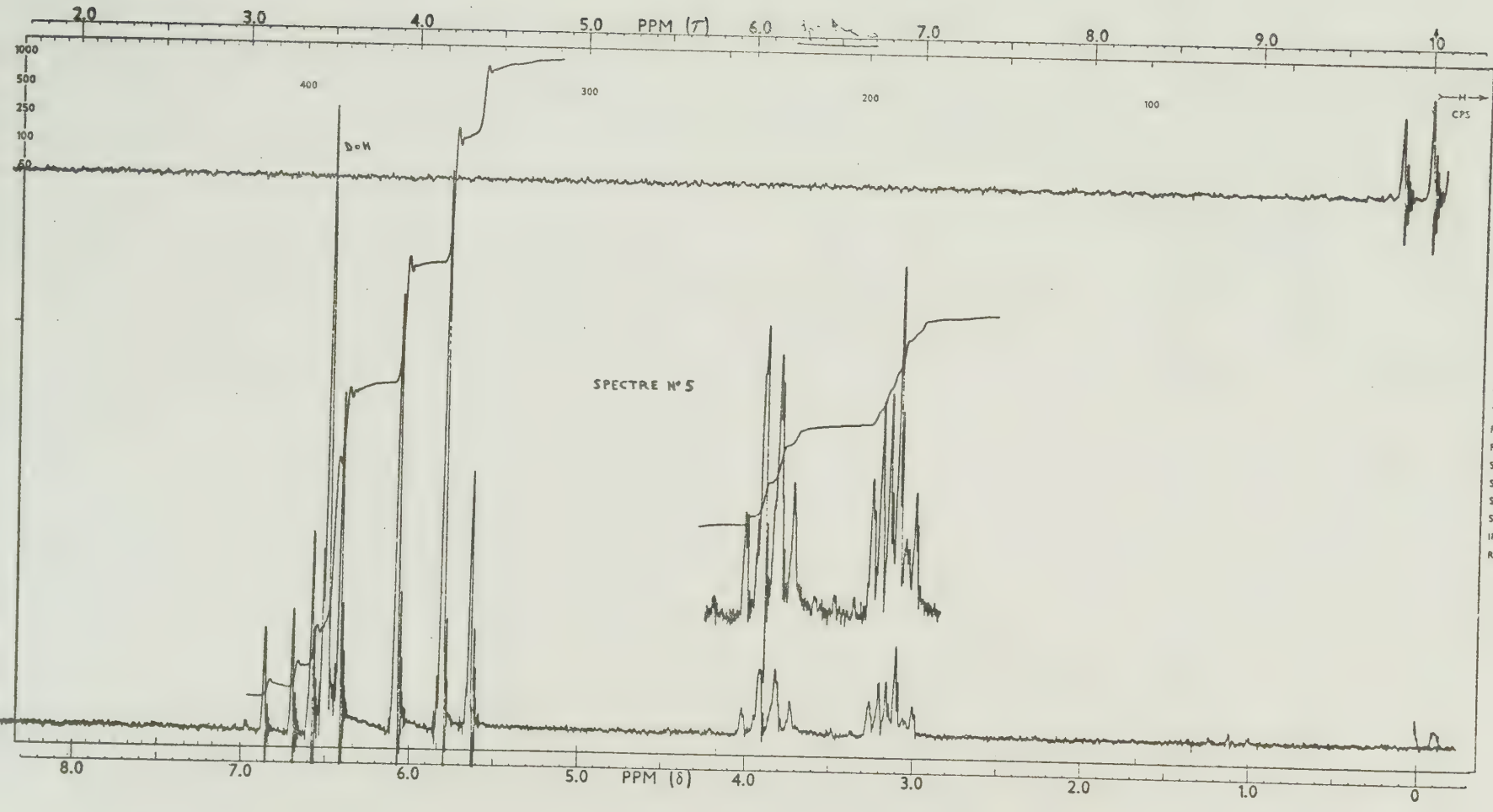
$$HO_3S - O - CH_2 - CH_2 - SO_3H \xrightarrow{NaOH} HO - CH_2 - CH_2 - SO_3\,Na$$

Le spectre de R.M.N. est enregistré à partir d'une solution dans l'oxyde de deutérium D_2O, ce qui ne permet pas de mettre en évidence les hydrogénes acides de SO_3-H à cause de l'équilibre :

$$-SO_3\text{-}H + D_2O \rightleftharpoons -SO_3\,D + D - OH$$

Le spectre N° 5 présente les caractéristiques suivantes :

- I massif complexe 5,6 et 6,9 p.p.m. correspondant aux protons vinyliques $C(H_2) = C(H)-$; il s'agit d'un spectre du type ABC



60 MC NMR
SPECTRUM NO. _____

OPERATOR: FCO DATE 91-9-74

SAMPLE: Glucose

cul : ca. 5 g H
(dissous ds ca. 1 cm)

SOLVENT	D₂O	
TEMPERATURE	4	°C
FILTER BANDWIDTH	0,5	cps
R.F. FIELD	0,1	mG
SWEEP TIME	250	sec
SWEEP WIDTH	1000	cps
SWEEP OFFSET	1660	cps
SPECTRUM AMP.	1	
INTEGRAL AMP.	10	
REMARKS:		

CHART 560-C

VARIAN s.a.
BP 12 - 91 ORSAY
Tel. 920.83.12

- I singulet entre 6 et 7 p.p.m. correspondant aux protons de D -O(H). La position de ce pic est variable et dépend des conditions opératoires (vitesse de rotation entre autres).

- 2 massifs complexes à 3,85 et 3,I5 p.p.m. correspondant aux protons saturés OH - C(H_2) - C(H_2) - SO_3H.

Ces massifs disparaissent totalement dans le cas du produit obtenu par distillation.

L'acide iséthionique ne sera pas éliminé, car il est parfaitement compatible avec le milieu de greffage.

2 - M O N O M E R E S D I F O N C T I O N N E L S

2-1 - GENERALITES SUR LEUR UTILISATION

Il s'agit de monomères présentant deux insaturations et susceptibles de conduire à une réticulation du polymère greffé.

Le principal critère de choix du monomère est sa compatibilité avec le milieu de greffage qui implique une bonne solubilité dans l'eau. Cette exigence limite considérablement les possibilités, peu de monomères difonctionnels étant solubles dans l'eau.

2-2 - GLYCEROL I-3 DIALLYL ETHER

2-2-1- Synthèse

Le monomère est obtenu par action du dichloro-I,3 propanol-2 sur l'alcool allylique sodé.

$$Cl - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - Cl \; + \; 2\, CH_2 = CH - CH_2 - O\,Na \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_2 = CH - CH_2 - O - CH_2 \\ \\ CH_2 = CH - CH_2 - O - CH_2 \end{matrix} \diagdown\!\diagup \; CH - OH \; + \; 2\,NaCl$$

La réaction est effectuée dans l'éther éthylique ; la sodation se fait à 0°C pour éviter la saturation de la double liaison par l'hydrogène formé. Le produit obtenu est un liquide incolore, bouillant à 70°C sous 3 mm de mercure et soluble dans l'eau.

2-2-2- Caractérisation par spectrographie infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire

Le dosage est effectué par iodométrie classique.

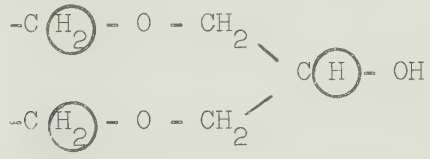
Le spectre infra-rouge N° 6 présente les caractéristiques principales suivantes :

- ν (O-H) à 3440 cm^{-1}
- ν (C-H) insaturé à 3020 et 3090 cm^{-1}
- ν (C-H) aliphatique à 2860, 2920 et 2980 cm^{-1}
- ν (C=C) à I640 cm^{-1}
- ν (C-O) à II00 cm^{-1}
- δ (C-H) insaturé à I000 cm^{-1}

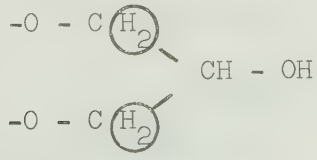
Le spectre R.M.N. N° 7 obtenu à partir d'une solution dans $CDCl_3$ permet de vérifier la structure ; il présente les caractéristiques suivantes :

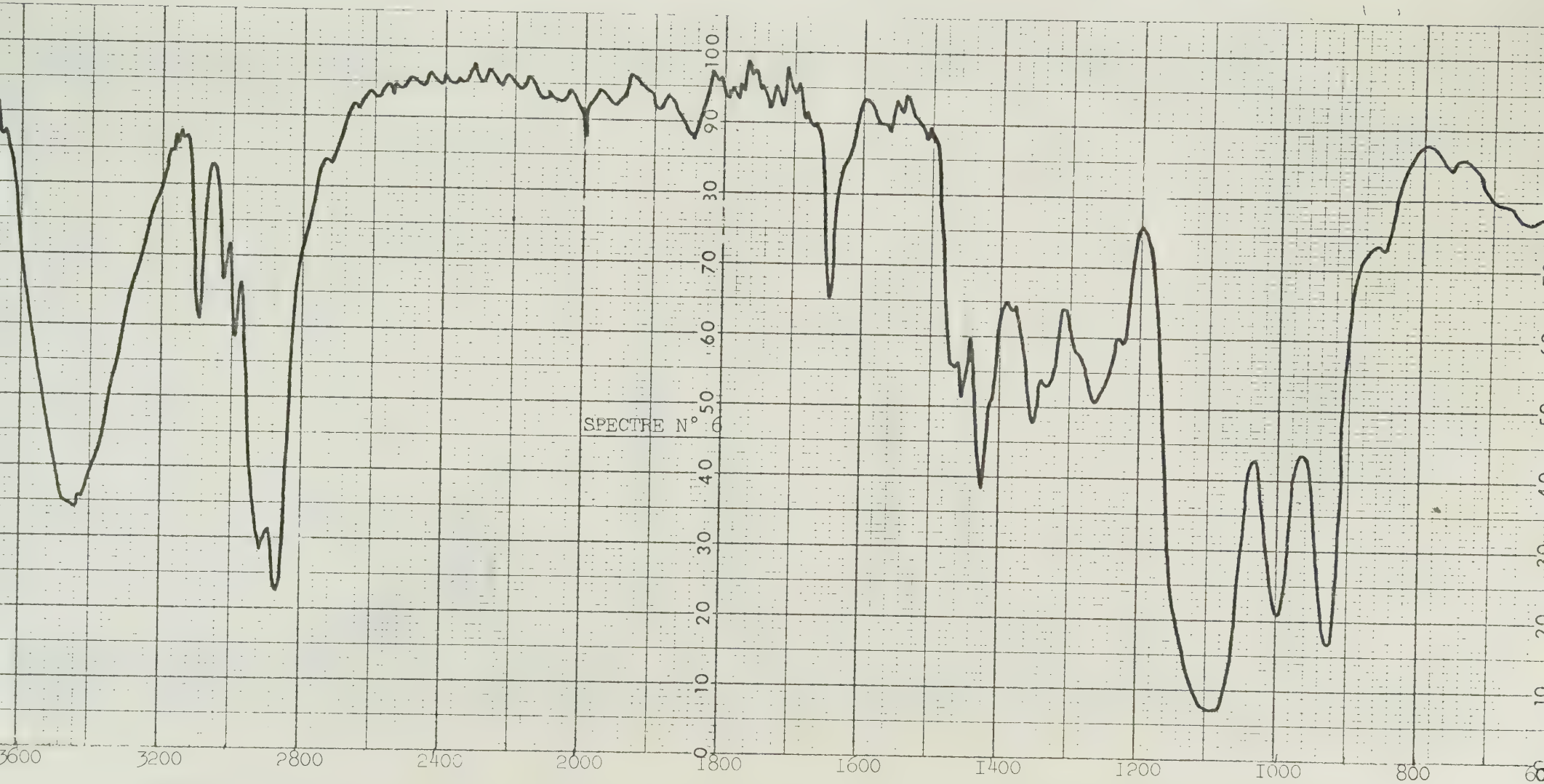
- 2 massifs entre 5 et 6,3 p.p.m. correspondant aux protons allyliques : l'un centré sur 5,25 p.p.m. et attribué aux protons de CH_2, l'autre centré sur 5,85 p.p.m. et attribué aux protons de CH.

- I massif à 4 p.p.m. qui correspond aux CH_2 allyliques saturés et au CH

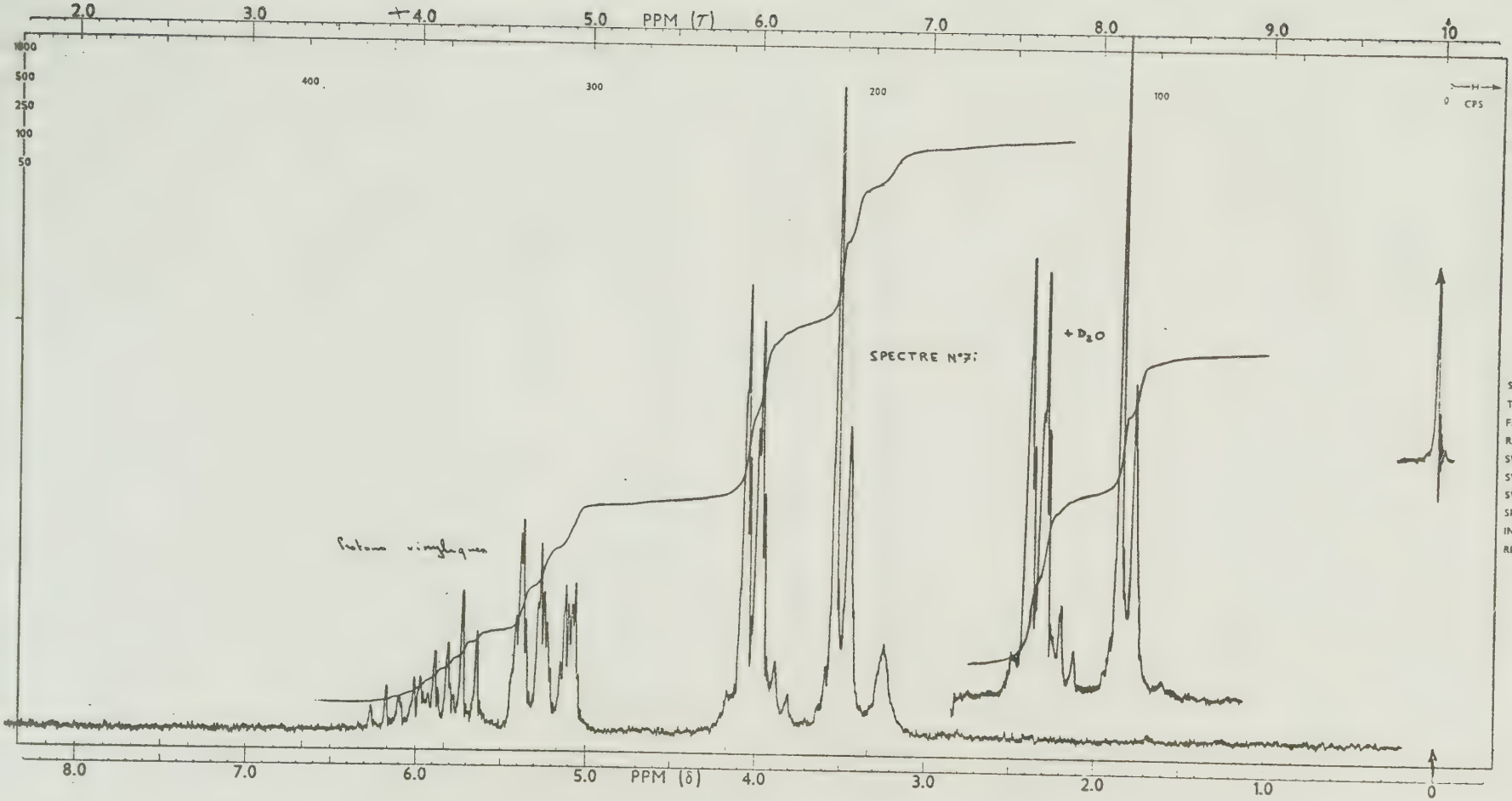


- I doublet à 3,50 p.p.m. dû aux protons des CH_2 aliphatiques :





BECKMAN INSTRUMENTS INC., FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.



60 MC NMR
SPECTRUM NO. _____

OPERATOR: Eco DATE 11-4-74

SAMPLE: Inositol

SOLVENT
TEMPERATURE °C
FILTER BANDWIDTH cps
R.F. FIELD mG
SWEEP TIME sec
SWEEP WIDTH cps
SWEEP OFFSET cps
SPECTRUM AMP.
INTEGRAL AMP. 10
REMARKS:

CHART S60-C

VARIAN s.a.
BP 12 - 91 ORSAY
Tel. 920.83.12

- I doublet à 3,20 p.p.m. correspondant au proton hydroxyle. Ce doublet disparaît par addition de D_2O.

2-3- GLYCEROL I-2 DIALLYL-ETHER

- 2-3-1- Synthèse

Ce monomère est obtenu par action du dibromo-2,3-propanol-I sur l'alcool allylique sodé.

$$CH_2(Br) - CH(Br) - CH_2 - OH + 2\ CH_2 = CH - CH_2 - O\ Na \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} HO - CH_2 \\ \\ CH_2 = CH - CH_2 - O - CH_2 \end{matrix} \diagdown\diagup\ CH - O - CH_2 - CH = CH_2 + 2\ Na\ Br$$

Le dibromo -2,3 propanol-I n'étant pas couramment commercialisé, nous l'avons obtenu par action du brome sur l'alcool allylique :

$$CH_2 = CH - CH_2 - OH \longrightarrow CH_2(Br) - CH(Br) - CH_2 - OH$$

Les caractéristiques du produit obtenu sont identiques à celles de l'éther symétrique.

-2-3-2 Caractérisation

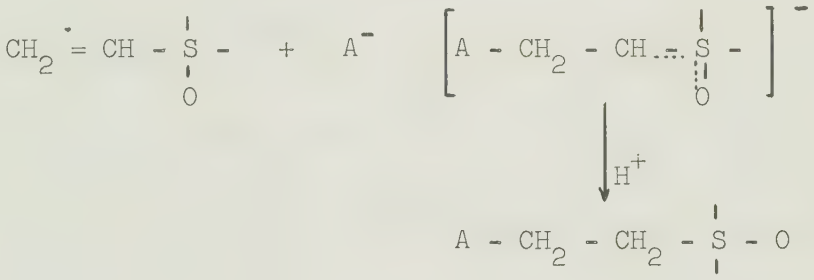
Les spectres infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire présentent les mêmes caractéristiques que pour l'éther symétrique. La résolution n'est pas suffisante pour mettre en évidence les changements de structure entre les deux produits.

2-4- DIVINYL SULFONE

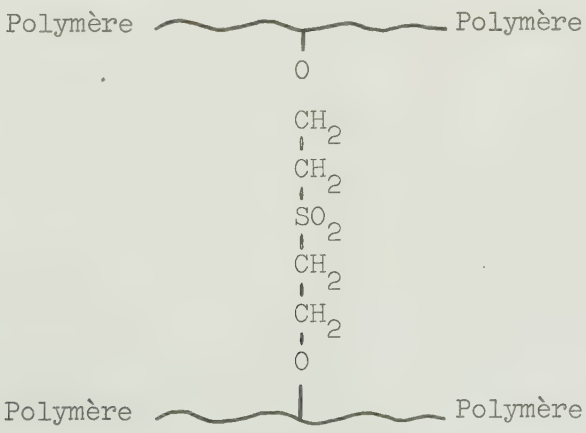
La divinyl sulfone est un produit commercial de formule $CH_2 = CH - SO_2 - CH = CH_2$. Nous avons d'abord retenu ce composé en raison de sa bonne solubilité dans l'eau ; les références bibliographiques s'y rapportant sont très nombreuses, mais indiquent toutes une très mauvaise aptitude à la copolymérisation.

De fait, toutes nos tentatives en vue d'obtenir des copolymères de la divinyl sulfone n'ont pas abouti ; la vitesse d'homopolymérisation est elle-même pratiquement nulle.

La divinyl sulfone n'est, de ce fait, que très peu utilisée en tant que monomère, mais elle réagit très facilement avec les composés nucléophiles ; comme nous l'avons vu pour les acides sulfoniques, le groupement SO_2 exerce un effet attracteur d'électron qui polarise fortement la double liaison, d'où la réaction :



C'est ce type de réaction qui est utilisé industriellement pour la réticulation de la cellulose (40) et du P.A.V. (23) pour donner des composés de structure :



Cette réaction étant catalysée par les ions OH^-, nous avons déterminé la concentration optimum en hydroxyde de sodium en mesurant le gonflement en fonction de [NaOH] comme le montre la figure 7. Nous voyons que le gonflement minimum est atteint pour I % de soude par rapport au P.A.V. modifié ($\frac{1}{9}$).

Nous avons également étudié l'influence de la concentration en divinyl sulfone par rapport au P.A.V. ; la figure 8 montre que le gonflement tend à se stabiliser pour des concentrations supérieures à 20 %.

Ces études ont été effectuées dans l'espoir de pouvoir introduire la divinyl sulfone dans le mélange avant greffage en se plaçant en milieu légèrement basique, puis d'effectuer un traitement thermique en fin d'opération afin d'assurer la réticulation. En fait, nous avons vu que, le vinyl sulfonate de sodium étant incompatible avec le P.A.V. modifié, il fallait employer l'acide correspondant, d'où l'impossibilité de se placer en milieu basique. C'est pour cette raison que la divinyl sulfone a été abandonnée.

2-5- DIVINYL-CARBINOL

C'est un produit commercial de formule $CH_2 = CH - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH = CH_2$

très soluble dans l'eau. Il est assez toxique et très lacrymogène, ce qui risque de limiter son emploi.

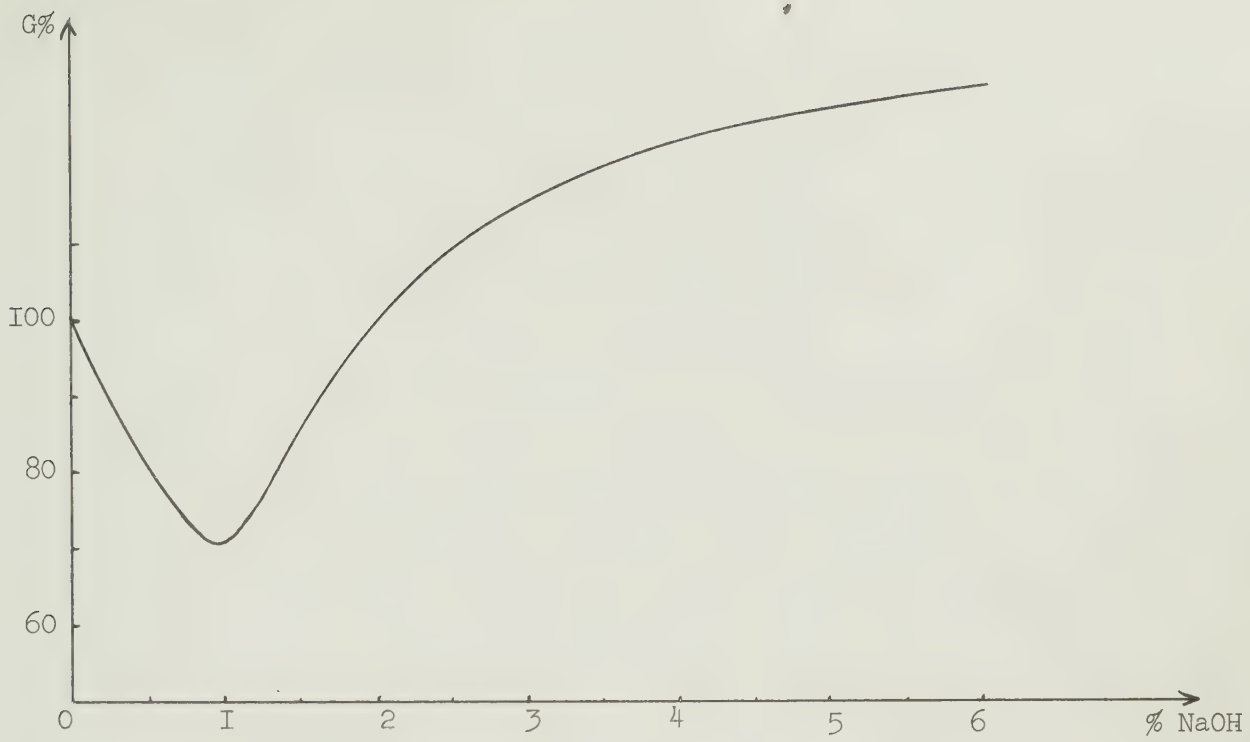


Fig. N°7 - Gonflement d'un film de P.A.V. ponté par la divinyl sulfone en fonction de la concentration en NaOH.

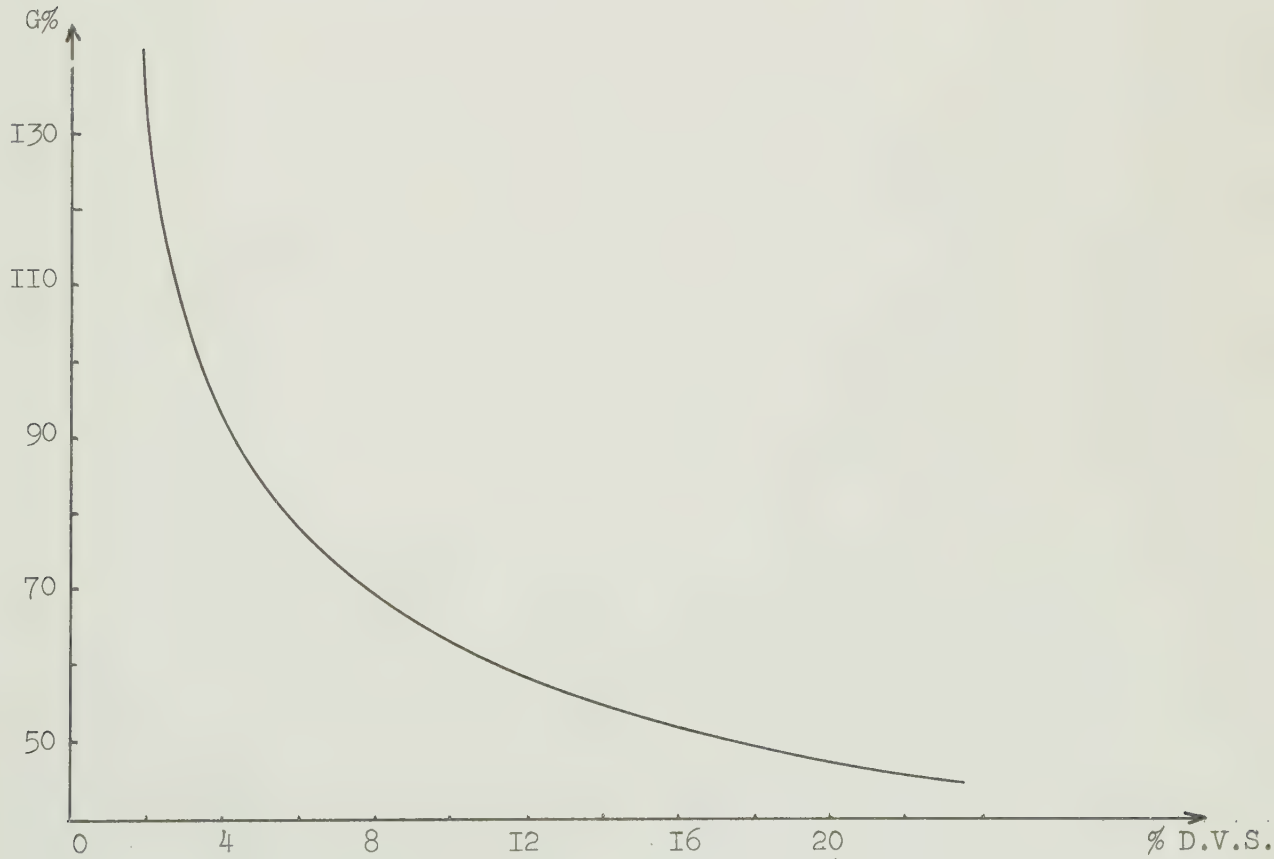


Fig. N° 8-Gonflement en fonction du pourcentage en divinyl sulfone.

IV - GREFFAGE DU P.A.V. MODIFIE PAR RAYONNEMENT ULTRA-VIOLET

1- ETUDE DE L'ABSORPTION U.V.

Nous étudierons dans cette partie l'absorption des divers monomères afin de vérifier si elle correspond au domaine d'émission des lampes commerciales, puis celle de différents photosensibilisateurs.

1-1- ABSORPTION DES MONOMERES

Les mesures ont été effectuées sur un spectroréflectomètre BECKMANN DK 2A, entre 2200 et 3050 Å. Pour chaque monomère, nous avons déterminé la longueur d'onde $\lambda_{max.}$ correspondant à l'absorption maximum ainsi que le coefficient d'extinction molaire $\varepsilon_{max.}$. Puis nous avons étudié l'absorption à 2540 Å qui correspond à l'émission principale des lampes utilisées pour le greffage.

La comparaison des coefficients d'extinction molaire à 2540 Å : ε_{2540} permet une classification des absorptions des divers monomères ; les résultats sont consignés dans la figure 9.

Nous pouvons constater la très faible absorption des monomères dans le domaine qui nous intéresse ; pour l'acide vinyl-sulfonique, ε_{2540} = I,20 $mole^{-1}$. l. cm^{-1} ce qui est très faible (on considère généralement qu'une absorption est forte pour $\varepsilon = 500$). Les systèmes C = C ont leur absorption maximum vers I850 Å avec ε_{I850} = 8000 environ ; pour l'acide vinyl-sulfonique, nous avons vu qu'en raison du caractère électrophile du soufre, le caractère éthylénique de la liaison C = C est diminué, d'où une absorption moindre que pour un composé insaturé du type CH_2 = CH - R, R étant un radical alcoyle.

Nous n'avons pas pu effectuer de mesures directes sur le P.A.V. partiellement éthérifié car, pour les taux de substitution considérés (environ I sur 9), l'absorption des groupements allyles est masquée par celle du polymère. Par contre, l'étude de composés allylés tels que le diallyl éther du glycérol qui présentent une structure assez voisine de celle du P.A.V. allylé, permet de déterminer l'absorption des éthers allyliques. Cette absorption est faible puisque ε_{2540} = II pour le diallyl -I,3 éther.

Les monomères absorbant très peu dans le domaine d'émission des lampes utilisées, nous sommes amenés à envisager l'emploi de photosensibilisateurs.

1-2- ABSORPTION DE DIVERS PHOTOSENSIBILISATEURS.

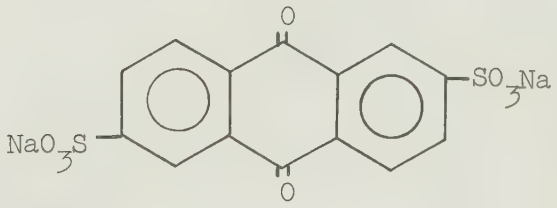
Les photosensibilisateurs généralement employés sont de deux types principaux :

- les dérivés anthraquinoniques,
- les cétones, particulièrement les cétones aromatiques.

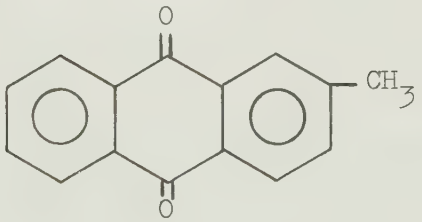
1-2-1- Dérivés anthraquinoniques

Nous avons étudié les photosensibilisateurs suivants :

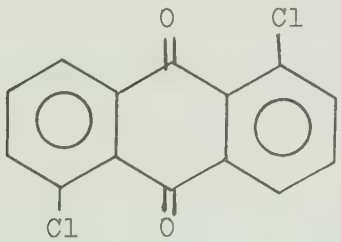
- le sel de sodium de l'acide anthraquinone -2,6 disulfonique :



- la méthyl -2 anthraquinone :



- la dichloro -I,5 anthraquinone :



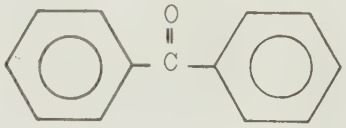
Les résultats tirés de l'étude des spectres sont consignés dans la figure N° 9.

Nous constatons que tous ces composés absorbent fortement dans le domaine qui nous intéresse, le sel de sodium de l'acide anthraquinone -2,6 disulfonique présentant l'absorption maximum à 2540 Å ($\varepsilon_{2540} = 4,9.10^4$)

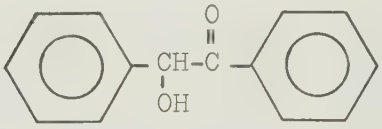
1-2-2- Cétones aromatiques

Les composés suivants ont été étudiés :

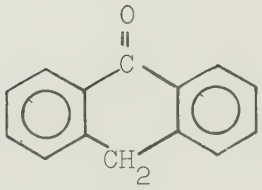
- La benzophénone :



- La benzoïne



- L'anthrone :



- Le Trigonal I4 : c'est un produit à base de dérivés de la benzoïne et commercialisé par AKZO. Il est formé principalement par un éther butylique de la benzoïne contenant environ 2 % d'un sel d'ammonium quaternaire (28).

Les absorptions de ces cétones aromatiques sont également très fortes, mais cependant moindres que celles des dérivés anthraquinoniques (voir Figure 9).

Produit	λ_{max} entre 2200 et 3050 A	T_{min} %	ε_{max} $mole^{-1}.l.cm^{-1}$	T_{2540} %	ε_{2540} $mole^{-1}.l.cm^{-1}$	C $mole.l^{-1}$
acide anthraquinone disulfonique (sel de sodium)	2580	27	$5,7.10^{4}$	32	$4,9.10^{4}$	10^{-5}
Benzophénone	2520	63	$2,0.10^{4}$	64	$1,94.10^{4}$	10^{-5}
Benzoine	2480	70	$1,36.10^{4}$	74	$1,30.10^{4}$	10^{-5}
Methyl-2 anthraquinone	2560	36	$3,52.10^{4}$	37	$3,40.10^{4}$	$1,25.10^{-5}$
Anthrone	2590	59	$2,3.10^{4}$	65	$1,88.10^{4}$	10^{-5}
Trigonal	2505	61	$4,36.10^{4}$ $g^{-1}.l.cm^{-1}$	63	40,5 $g^{-1}.l.cm^{-1}$	$4,94.10^{-3}$ $g.l^{-1}$
Dichloro-1,5 anthraquinone	2540	43	$3,60.10^{4}$	43	$3,60.10^{4}$	10^{-5}
Acide vinyl sulfonique	2200	4,0	8,8	76	1,20	10^{-1}
Glycerol-1,2 Diallyl ether	2250	2,0	17	7,5	11	10^{-1}
Alcool allylique	2280	21	6,8	88	0,6	10^{-1}

Fig.9 - Etude de l'absorption des monomères et de divers photosensibilisateurs entre 2200 et 3050 Å

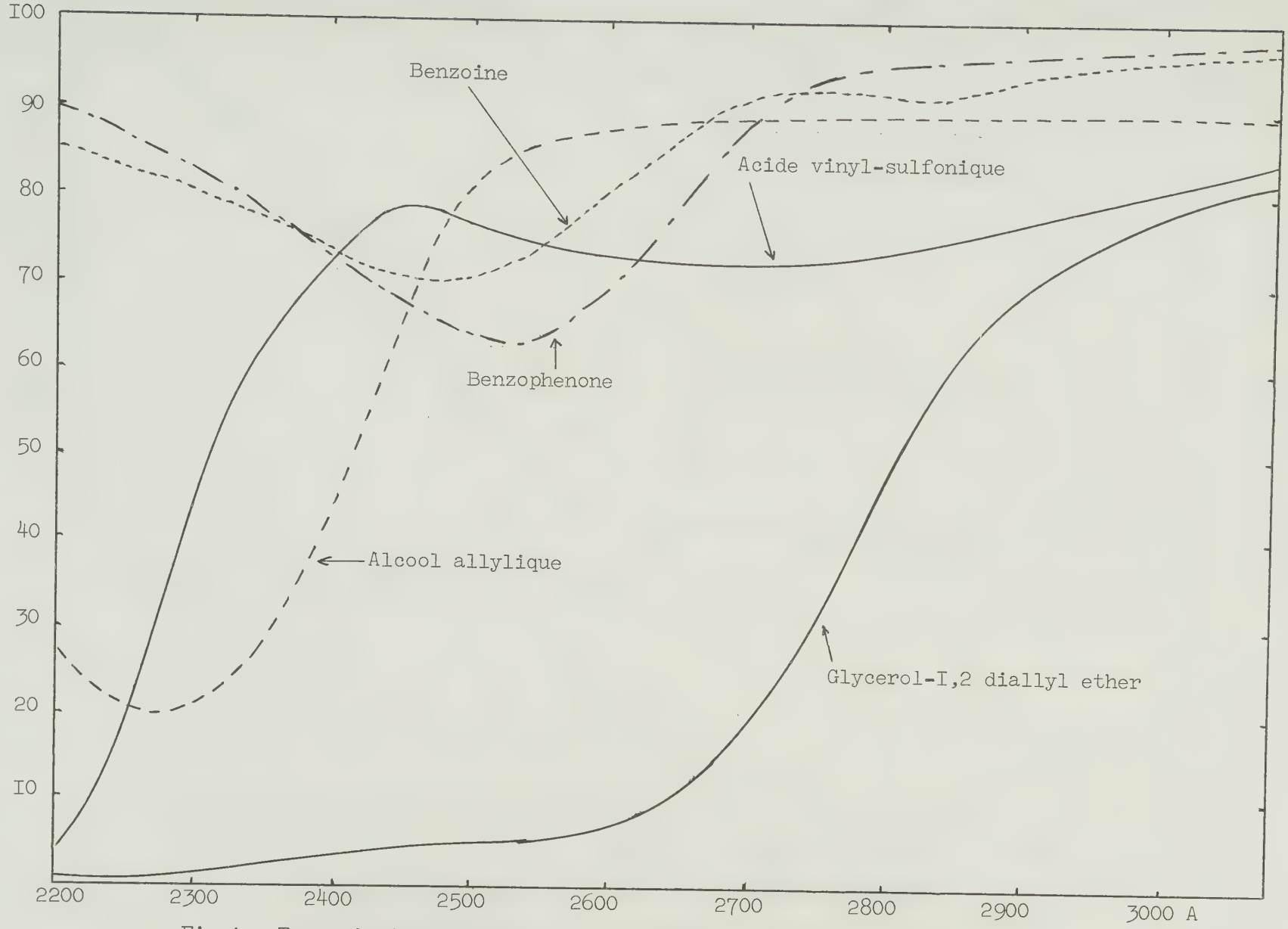


Fig.10 -Transmission en fonction de la longueur d'onde

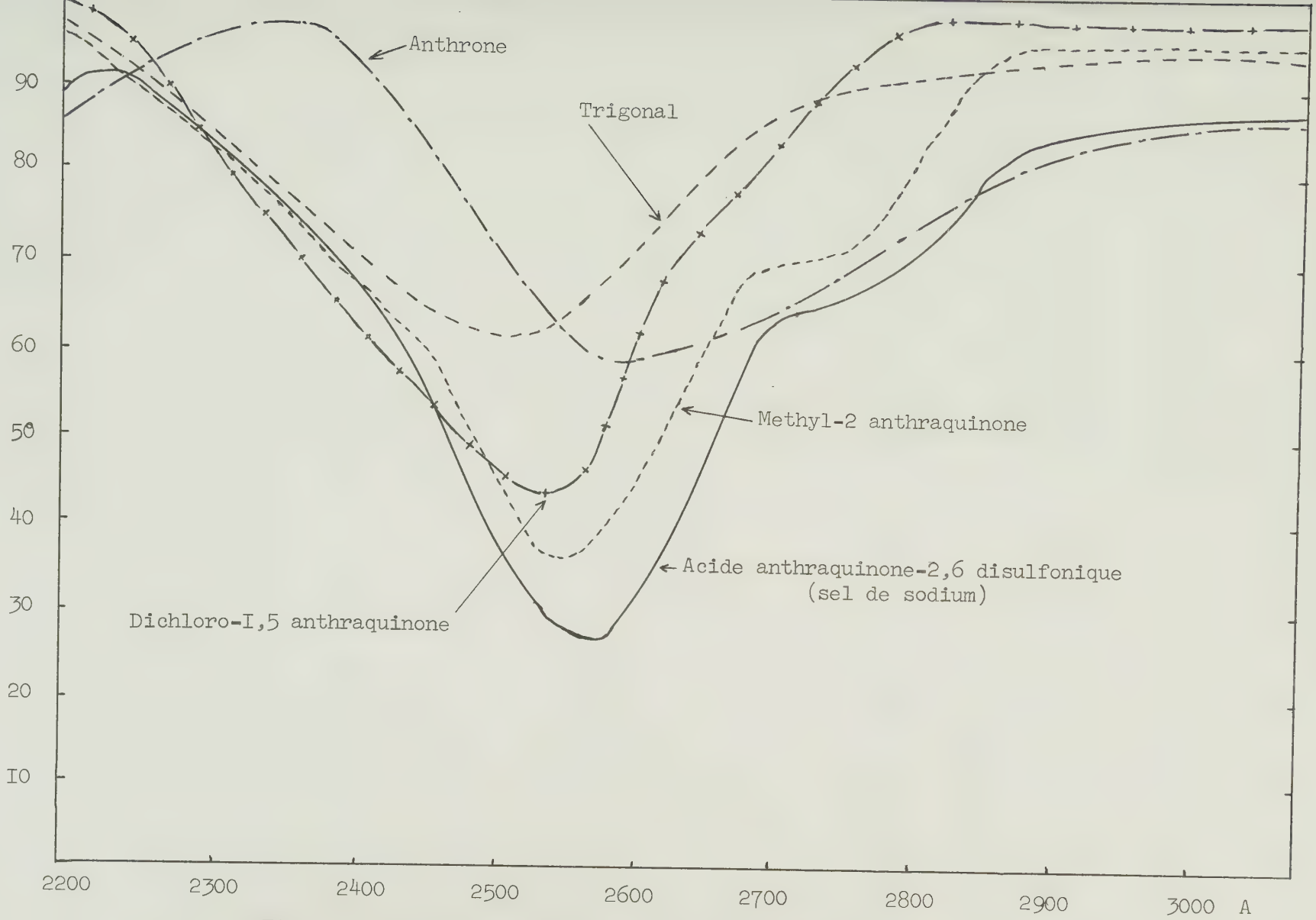


Fig. 13 - Transmission en fonction de la longueur d'onde.

1-2-3- Choix du photosensibilisateur : le sel de sodium de l'acide anthraquinone -2,6 disulfonique

Les absorptions des divers produits étudiés étant du même ordre de grandeur, ce sont des critères de solubilité qui ont déterminé notre choix.

Parmi les composés envisagés, seul le sel de sodium de l'acide anthraquinone -2,6 disulfonique présente une bonne solubilité dans l'eau. L'emploi des autres photosensibilisateurs nous obligerait à travailler en milieu hydro-alcoolique (CH_3OH - eau), ce qui introduirait un paramètre supplémentaire.

Le composé retenu est un solide pulvérulent, légèrement jaune, très soluble dans l'eau. Ses caractéristiques d'absorption entre 2200 et 3050 Å sont les suivantes :

$$\lambda_{max.} = 2580 \text{ Å}$$

$$\varepsilon_{max.} = 5{,}7 \cdot 10^4 \text{ mole}^{-1} \cdot 1 \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{2540} = 4{,}9 \cdot 10^4 \text{ mole}^{-1} \cdot 1 \cdot \text{cm}^{-1}$$

2 - SYNTHESE ET CARACTERISATION DES PRODUITS GREFFES

2-1- TECHNIQUE D'ELABORATION D'UNE MEMBRANE

Les membranes sont obtenues à partir d'une solution aqueuse des composés suivants :

- P.A.V. modifié
- Acide vinyl-sulfonique
- Monomère difonctionnel
- Photosensibilisateur

Cette solution est "coulée" sur une plaque téflonnée limitée par un cadre amovible en P.V.C. Une partie du solvant est évaporée à l'air libre, soit à température ambiante, soit à une température plus élevée obtenue par une série de tubes à rayonnement infra-rouge. Lorsque le mélange atteint une viscosité déterminée, c'est-à-dire lorsque les concentrations sont telles que le rendement de greffage soit maximum, la membrane est irradiée par une série de tubes à rayonnement ultraviolet pendant un temps donné. La membrane est ensuite décollée et soumise à différents traitements en vue d'améliorer ses caractéristiques.

Nous voyons tout de suite l'inconvénient de cette méthode : la dissymétrie entre les deux faces, l'une séchant à l'air libre, l'autre adhérant au téflon ; cette dissymétrie introduit des contraintes mécaniques supplémentaires préjudiciables à la bonne tenue des membranes.

Dans un deuxième stade, nous pourrons envisager d'utiliser une technique d'enduction qui consiste à enduire un support textile d'une solution très visqueuse des monomères et d'effectuer un séchage des deux faces à l'air libre ; nous obtenons alors des membranes dites "tramées".

2-2- ELIMINATION DE L'HOMOPOLYMERE

Il s'agit du poly(acide vinyl-sulfonique) :

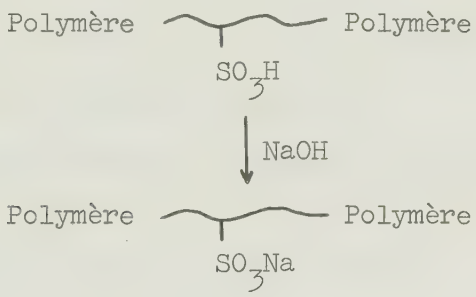
$$(- CH_2 - \underset{\underset{SO_3H}{|}}{CH} -)_n$$

C'est un polymère très soluble dans l'eau, donc facilement extractible. Les membranes sont donc rincées à l'eau jusqu'à obtenir pH = 7 dans la solution de rinçage ; la cinétique du phénomène est très rapide.

2-3- DOSAGE DES GROUPEMENTS ACTIFS GREFFES

La méthode de dosage sera étudiée en détail dans la partie traitant des propriétés physico-chimiques des membranes (V).

Il s'agit d'un dosage acide-base classique :



La membrane sous forme H^+ est mise en présence d'une quantité connue de soude dont l'excès est dosé en retour. Nous pouvons ainsi déterminer la capacité d'échange qui s'exprime en milliéquivalents H^+ par gramme de membrane sèche (meq/g).

2-4- RENDEMENT DE GREFFAGE

Le rendement de greffage s'exprime par le rapport :

$$R = \frac{m'}{m}$$

m' = masse d'acide vinyl sulfonique greffée

m = masse d'acide vinyl sulfonique introduite.

Pour plus de commodité, nous exprimerons souvent le rendement par :

$$R' = \frac{C_R}{C_T}$$

C_R = capacité réelle mesurée en meq/g

C_T = capacité théorique en meq/g qui serait obtenue pour IOO % de rendement.

Il n'y a pas de relation linéaire entre R et R' comme le montrent les calculs suivants :

$$C_T = \frac{1}{0,I08\ (1 + \frac{m_1}{m})}$$

$$C_R = \frac{1}{0,I08\ (1 + \frac{m_1}{m'})}$$

m_1 = Masse de P.A.V. modifié dans la membrane

m et m' définis ci-dessus

0,I08 = Masse molaire de l'acide vinyl sulfonique . $I0^{-3}$

De ces relations, nous tirons :

$$R' = \frac{m' + R.m_1}{m' + m_1}$$

et en remplaçant m' par sa valeur en fonction de C_R et m_1 nous obtenons :

$$R = \frac{R' - 0,I08\ C_R}{1 - 0,I08\ C_R}$$

2-5- DIFFICULTE DE CARACTERISATION DU PRODUIT GREFFE

Le polymère greffé étant réticulé, il n'admet aucun solvant, ce qui élimine la plupart des méthodes classiques de caractérisation telles que la spectrographie de R.M.N., la détermination des masses molaires et la chromatographie sur gel perméable.

En fait, nous nous sommes peu intéressés à la détermination de la structure des produits greffés, en particulier la répartition des greffons et le taux de réticulation. Ces caractéristiques sont reliées aux propriétés physico-chimiques des membranes qui sont plus facilement accessibles ; ainsi, nous pouvons admettre qu'il existe une relation entre le gonflement et le taux de réticulation, ces deux paramètres variant en sens inverse pour un taux déterminé de greffage en groupements actifs. La répartition des greffons au sein du polymère conditionne les propriétés de transport et la cinétique d'échange de la réaction :

polymère $-SO_3H \longrightarrow$ polymère $-SO_3$ M, M étant un métal.

Nous verrons par la suite qu'il existe une différence entre la capacité mesurée et la capacité qui serait obtenue si tous les groupements actifs (SO_3H) étaient accessibles. Un certain nombre de greffons seraient donc situés dans des zones de structure telle que l'accessibilité aux agents gonflants y est très faible.

3- ETUDE EXPERIMENTALE DES CONDITIONS DE GREFFAGE

3-I- SOLVANT

Le polyalcool vinylique modifié est très soluble dans l'eau et nous avons vu que les divers monomères ont été choisis en fonction de leur solubilité dans ce solvant.

Les mélanges eau-méthanol ont un meilleur pouvoir dissolvant que l'eau vis-à-vis du P.A.V. modifié et des monomères difonctionnels, mais présentent cependant un inconvénient majeur. En effet, partant d'un mélange eau-méthanol de composition connue, il est assez difficile de déterminer cette composition au moment du greffage, puisque celui-ci est précédé de l'évaporation d'une partie du solvant.

C'est pour cette raison que nous avons effectué toutes les réactions de greffage du P.A.V. modifié en milieu aqueux.

3-2- ETUDE DE L'HOMOPOLYMERISATION

Nous étudierons l'homopolymérisation, par action du rayonnement ultraviolet, du P.A.V. modifié et des différents monomères.

3-2-I- P.A.V. MODIFIE

Nous avons vu précédemment que l'absorption des groupements $O-CH_2-CH = CH_2$ est faible dans le domaine d'émission des lampes employées qui sont commercialisées par PHILIPS sous la référence TUV. Ce sont des lampes à vapeur de mercure basse pression dont l'émission spectrale est donnée par la figure I4 (4I).

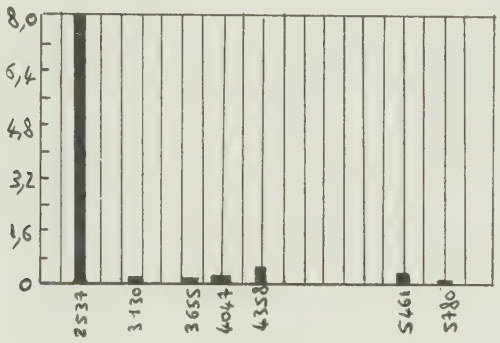


Fig. N° I4 -

Le moyen le plus simple pour étudier la cinétique d'homopolymérisation consisterait à doser les doubles liaisons restantes après différents temps d'irradiation. Ici, cette méthode est difficilement applicable puisque la polymérisation conduit à un produit réticulé, donc insoluble.

Nous savons que le gonflement d'un polymère est relié à son taux de réticulation (les autres paramètres étant supposés rester constants) ; la mesure du gonflement en fonction de la durée de l'irradiation nous renseigne donc sur la vitesse d'homopolymérisation et permet, en particulier, de comparer les vitesses dans des conditions d'irradiation différentes.

Les mesures ont été effectuées en irradiant un film de P.A.V. modifié (taux de substitution I/5,5) contenant 500 % d'eau au début de l'opération. Le film est placé à environ I5 cm d'une série de quatre tubes animés d'un mouvement de va-et-vient de façon à assurer une répartition homogène du rayonnement.Les mesures de gonflement G sont ensuite effectuées sur des échantillons ayant été soumis à l'irradiation pendant des temps différents (il s'agit de gonflement dans l'eau à 20°C).
G s'exprime par le rapport :

$$\frac{\text{masse d'eau de gonflement}}{\text{masse du film sec}} \times 100$$

Les résultats sont consignés dans le tableau N°3

Temps d'irradiation en heures	P.A.V. modifié (I/5,5)	P.A.V. modifié (I/5,5) + I % de photosensibilisateur	P.A.V. non modifié
0	Gonflement infini	gonflement infini	gonflement infini
I			
2			
2,75			
4			
5		600	
6		350	
I0	400	I40	
I2	250	I00	
I6	82	45	2I0

Tableau N°3 - Gonflement en fonction du temps d'irradiation.

Nous considérons que le gonflement est infini lorsque le matériau ne présente plus les caracteristiques d'un film et prend l'aspect d'une masse gélatineuse.

Nous constatons qu'il y a une augmentation de la vitesse de réticulation due à l'emploi de photosensibilisateur (I % en poids par rapport au P.A.V. modifié) ; ceci est important car les temps d'irradiation se trouvent ainsi diminués d'où un meilleur rendement énergétique.

L'essai concernant le P.A.V. non modifié est effectué à titre purement indicatif ; il montre bien que le P.A.V. seul réticule sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet, mais avec une vitesse très faible par rapport au P.A.V. modifié ; cette faible vitesse nécessite donc des temps d'irradiation élevés avec pour conséquence une dégradation du matériau. Ainsi, un film de P.A.V. irradié I6 heures est extrêmement fragile et le spectre infra-rouge montre la présence d'un pic carbonyle important résultant d'une oxydation.

3-2-2- ACIDE VINYL SULFONIQUE (SEL DE SODIUM)

Les études de l'homopolymérisation de l'acide vinyl sulfonique nécessitent des quantités relativement importantes de produit et la synthèse en étant assez délicate, nous avons opéré sur le sel de sodium qui peut, par contre, être obtenu facilement.

Les études concernant la polymérisation de $CH_2 = CH - SO_3H$ et de ses sels sont très nombreuses (37) (42) et indiquent toutes une vitesse de polymérisation des sels supérieure à celle de l'acide qui se polymérise cependant assez facilement. Par contre, les esters du type $CH_2 = CH- SO_3 R$ se polymérisent très lentement ainsi que l'acide pur ; ceci nous amène à penser que l'acide se polymérise en fait comme l'anion, la charge négative de celui-ci augmentant la densité électronique de la double liaison et atténuant ainsi l'effet attracteur de $-SO_3$.

La vitesse de polymérisation des sels de l'acide vinyl sulfonique augmente avec leur concentration ; en solution concentrée, les charges négatives sont partiellement neutralisées par formation de paires d'ions, ce qui facilite l'approche de deux molécules de sulfonate.

Les essais de polymérisation sont effectués en irradiant une solution de vinyl sulfonate de sodium à l'aide d'une lampe U.V. plongeante. Nous n'avons effectué qu'une étude relativement succinte dans le seul but de mettre en évidence l'influence de la concentration en photosensibilisateur sur la vitesse de polymérisation.

Pour cela, partant d'une solution aqueuse de vinyl sulfonate de concentration C_o , nous mesurons la concentration C au bout de 7 heures d'irradiation avec diverses concentrations en photosensibilisateur A. Les résultats sont consignés dans le tableau N° 4

% massique de A par rapport au monomère	C mole/litre	$\frac{C_o - C}{C_o}$
0	0,I74	0,033
0,I	0,0830	0,538
0,5	0,074I	0,588
I	0,0840	0,533
2	0,II5	0,36

Tableau N° 4 .

Nous observons une augmentation de la vitesse de polymérisation pour des concentrations en photosensibilisateur allant de 0 à 0,5 %, le maximum se situant aux environs de 0,5 %. Lorsque la concentration en photosensibilisateur augmente, la vitesse de polymérisation diminue ; cette diminution s'explique par une absorption très importante du rayonnement dans une couche très mince de solution directement en contact avec la lampe.

Par exemple, en appliquant la formule $d = \varepsilon lc$ (l en cm, c en mole/l, ε en $mole^{-1}.l.cm^{-1}$), nous constatons que 90 % de l'intensité émise à 2540 Å est absorbée dans un film de liquide de 0,36 mm d'épaisseur pour une concentration de 0,5 % en photosensibilisateur.

En fait, les mesures effectuées ici ne nous permettent pas de tirer de conclusions quant au comportement du monomère dans les conditions d'irradiation employées pour le greffage du P.A.V. modifié ; en effet, l'irradiation s'effectuant sur des films de faible épaisseur (moins de I mm), la pénétration du rayonnement sera nettement améliorée.

3-3- CONCENTRATION DES MONOMERES

La capacité d'une membrane échangeuse d'ions est directement reliée au taux de greffage qui est lui-même fonction du rapport de la quantité de monomère à la quantité de P.A.V. modifié avant greffage.

Nous avons précédemment défini la notion de capacité théorique qui supposerait un rendement de greffage de I00 % et nous pouvons penser qu'en augmentant cette capacité théorique, nous augmentons la capacité réelle. En fait, la technique de greffage utilisée qui consiste à irradier un mélange P.A.V. modifié-monomère mis sous forme de membrane, nous oblige à ne pas descendre au-dessous d'un certain pourcentage en P.A.V. dans le mélange si nous voulons conserver de bonnes propriétés filmogènes.

La figure N°I5 représente les variations de la capacité théorique C_T en fonction du rapport de la masse de P.A.V. modifié à la masse d'acide vinyl sulfonique et du pourcentage de P.A.V. dans le mélange en fonction de ce même rapport. Nous nous sommes fixés comme limite inférieure 50 % de P.A.V. dans le mélange, ce qui correspond à une capacité théorique $(C_T)_{max}$ = 4,60 meq/g.

3-3-I- ACIDE VINYL SULFONIQUE

Nous avons étudié le rendement de greffage en fonction de la capacité théorique. Les conditions de l'essai sont les suivantes :

- P.A.V. : taux d'allylation = I/9
- Photosensibilisateur : 0,5 % en masse par rapport au P.A.V. modifié.
- Capacité théorique variant de 0 à 4 meq/g.

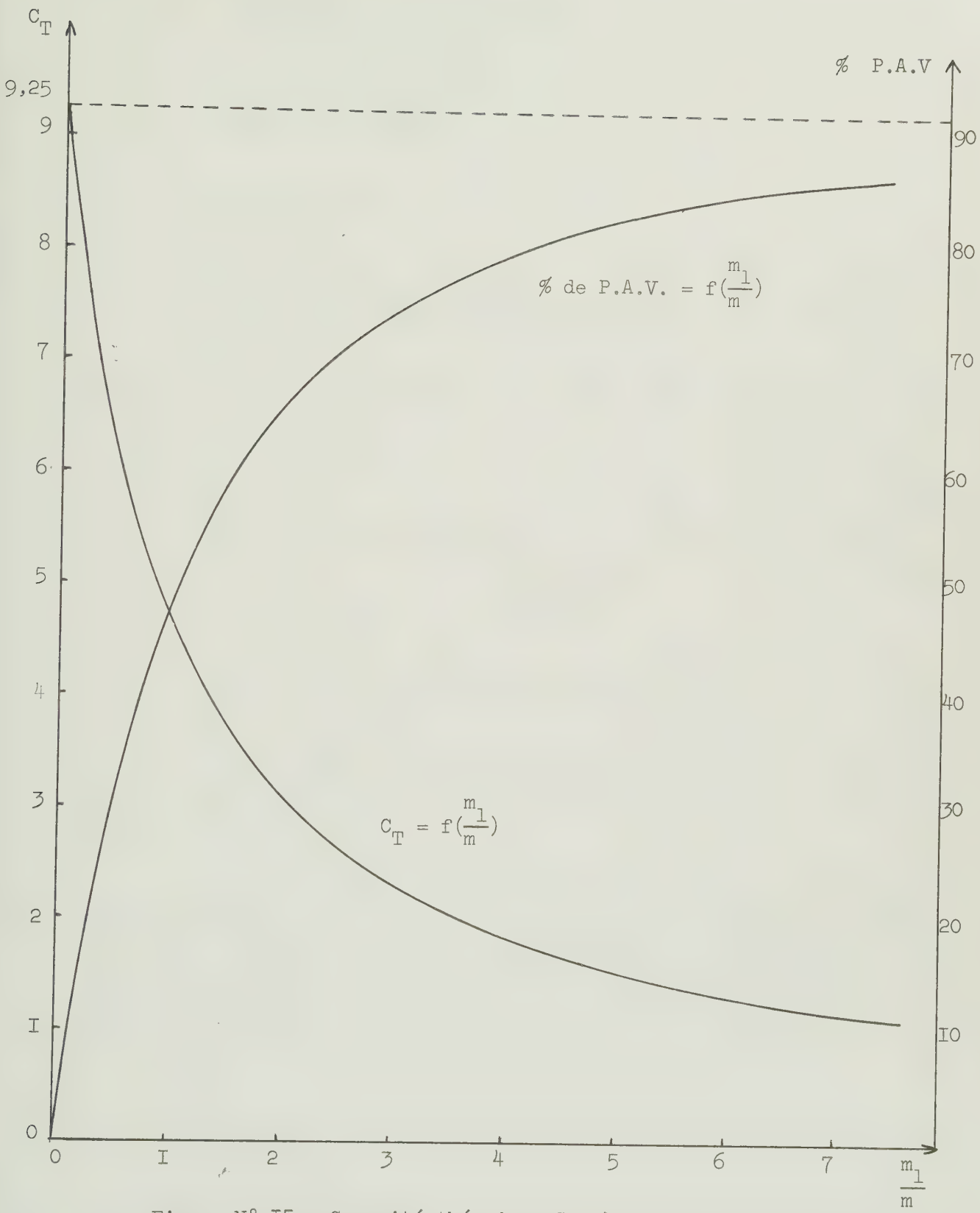


Figure N° I5 - Capacité théorique C_T et pourcentage massique de P.A.V. en fonction du rapport $\frac{m_1}{m}$ (m_1 étant la masse de P.A.V. modifié et m celle de l'acide vinyl sulfonique.)

- Gonflement avant irradiation : I40 % . (Ce paramètre caractérise la teneur en eau du mélange avant l'irradiation et est égale au rapport de la masse d'eau à la masse des autres constituants).
- Temps d'irradiation : 3 heures.

Nous obtenons les résultats suivants :

Capacité théorique C_T	Capacité réelle C_R	$R' = \frac{C_R}{C_T} . 100$	R
I	0,36	36	33
2	0,80	40	34
3	I,3	43	33,7
4	I,8	45	3I,7

Tableau N° 5.

R et R' ont été définis dans la partie IV-2-4.

Nous constatons que le rendement de la réaction R est pratiquement constant lorsque la capacité théorique varie de 0 à 4 meq/g et qu'il se situe aux environs de 33 %.

Nous pouvons dès maintenant faire une remarque sur les propriétés mécaniques des films obtenus ; pour les deux premiers essais $C_R = 0,36$ et $C_R = 0,80$, les membranes sont peu fragiles tandis que pour $C_R = I,8$, les membranes se fissurent dans l'eau en l'absence de toute contrainte mécanique ; pour $C_R = I,3$ la membrane se fissure par pliage.

3-3-2- MONOMERES DIFONCTIONNELS

Nous avons étudié les trois monomères suivants :

- le divinyl carbinol,
- le glycérol -I,3 diallyl éther (ou diallyloxy -I,3 propanol)
- le glycérol -I,2 diallyl éther (ou diallyloxy -I,2 propanol).

Nous n'avons effectué que très peu d'essais avec le divinyl carbinol en raison de sa grande toxicité, de son action lacrymogène importante et de son prix de revient très élevé. Nous avons constaté sa faible activité en tant qu'agent de réticulation. Ainsi, pour obtenir une diminution relative de gonflement de IO %, il est nécessaire d'employer I3 % de divinyl carbinol (par rapport au P.A.V.). L'emploi de telles quantités augmentent le prix de revient d'une façon importante, et en raison des inconvénients énoncés ci-dessus, nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce produit.

3-3-2-I- Glycérol -I,3 diallyl éther

Nous avons étudié l'influence de sa concentration sur le taux de réticulation dont nous pouvons suivre les variations par mesure de gonflement.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Capacité théorique C_T = 3,0
- Gonflement avant irradiation = I50 %
- Temps d'irradiation = 3 heures
- Concentration en monomère variant de 0 à 20 % par rapport au P.A.V.
- 0,5 % de photosensibilisateur.

Nous obtenons les résultats suivants : (tableau N° 6)

Concentration en monomère %	Capacité C_R	Gonflement %
0	I,20	250
2	I,20	260
5	I,20	265
IO	I,IO	300
20	I,IO	295

Tableau N° 6

Nous constatons une augmentation du gonflement alors qu'une réticulation se traduirait par une diminution de celui-ci.

En fait, le monomère semble se comporter comme un agent plastifiant et, par conséquent, augmente le gonflement. Nous ne pensons pas que cette plastification soit due à la présence de courtes chaînes linéaires ou très branchées de diallyl éther car les essais d'homopolymérisation par photoinitiation de ce corps se sont tous révélés négatifs.

La faible activité photochimique du monomère pouvant en partie être due à sa symétrie, nous avons été amenés à étudier l'isomère dissymétrique.

3-3-2-2- Glycérol -I,2 diallyl éther

Nous avons effectué les mêmes essais que précédemment en faisant varier la concentration en monomère de 0 à 20 %.

Nous constatons la même inactivité photochimique, c'est-à-dire l'absence de réticulation.

L'emploi de ces monomères difonctionnels n'apportant aucune amélioration des propriétés des membranes a donc été abandonné.

Le choix des monomères de réticulation étant conditionné par leur solubilité dans l'eau, les dérivés divinyliques du type divinyl benzène, qui présentent une bonne activité photochimique, ne peuvent être retenus.

La diminution du gonflement ne pouvant être obtenue par réticulation au moment du greffage, nous étudierons par la suite la possibilité de l'obtenir par formation d'acétals (IV-4-I).

3-3-3- INFLUENCE DU GONFLEMENT AVANT IRRADIATION

Après avoir étudié l'influence de la concentration de chaque monomère sur le taux de greffage et sur le gonflement, nous allons ici étudier les variations de ces mêmes paramètres en fonction de la concentration globale ou plutôt de l'inverse de celle-ci représentée par le rapport

$\frac{\text{Masse d'eau}}{\text{Masse des autres constituants}}$. Ce rapport représente le gonflement avant greffage G_A et caractérise la viscosité du milieu pendant l'irradiation.

Ici, deux phénomènes entrent en jeu :

- La pénétration du rayonnement qui sera favorisé par un faible gonflement avant greffage, c'est-à-dire une épaisseur de membrane minimum.

- La mobilités des espèces actives (radicaux) qui est, par contre, favorisée par une faible viscosité, c'est-à-dire un gonflement important.

Nous pouvons donc nous attendre à un gonflement optimum, compromis entre une bonne mobilité et une forte pénétration du rayonnement ultraviolet.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié les variations de la capacité C_R et du gonflement G en fonction du gonflement avant irradiation G_A.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Capacité théorique C_T = 3,0
- Temps d'irradiation = 3 heures
- 0,5 % de photosensibilisateur
- Masse de P.A.V. modifié = 2,5 g
  par membrane de 20 x 20 cm

Nous obtenons les résultats suivants (tableau N° 7)

G_A	C_R meq/g	G %
60	I,50	I90
80	I,55	I80
I00	I,38	200
I7I	I,I7	260
285	0,90	278
295	0,90	280
430	0,73	286
590	0,50	290
690	0,42	290
835	0,40	300

Tableau N° 7

Les variations de C_R et de G en fonction de G_A sont représentées par la figure N° I6 et N° I7.

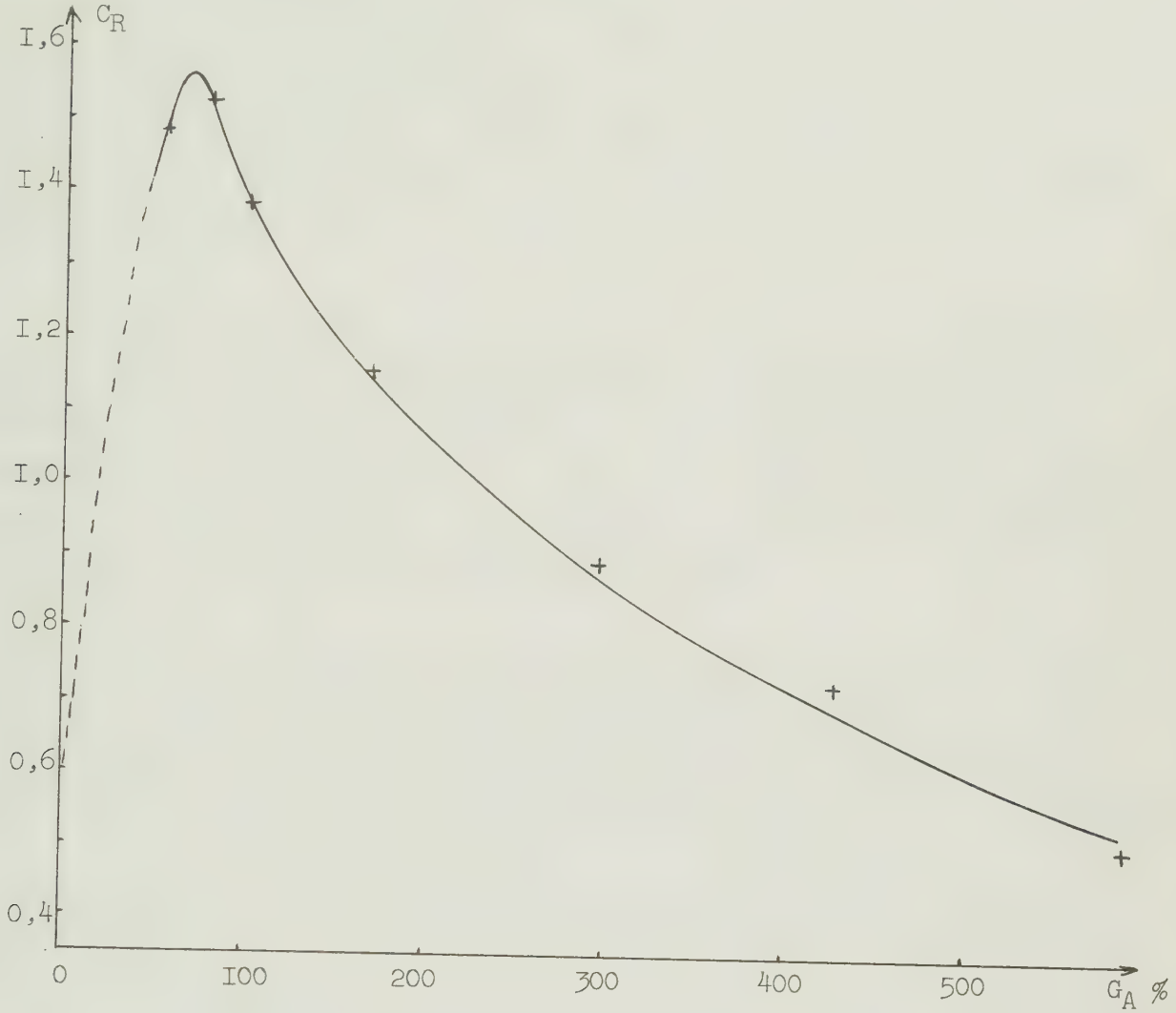


Figure N° I6

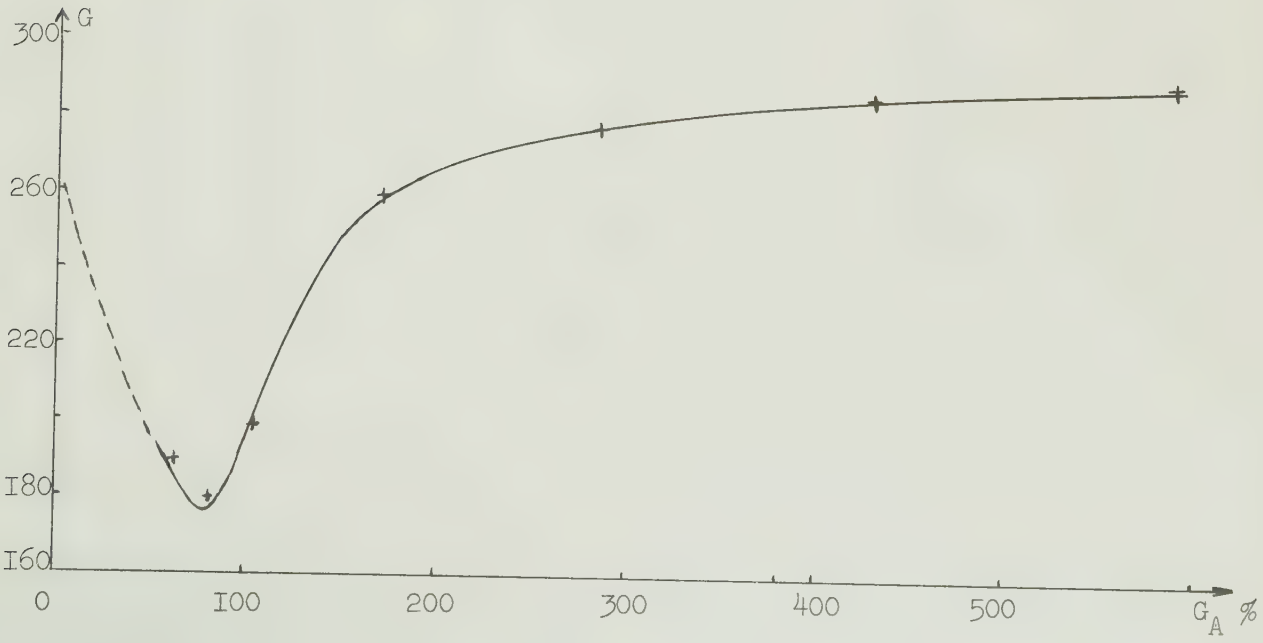


Figure N° I7

Les résultats obtenus sont conformes à l'hypothèse précédente et mettent en évidence l'existence d'un gonflement avant greffage optimum ; celui-ci se situe entre 60 et 80 %. Pour G_A inférieur à 60 % (partie en pointillés des courbes) nous constatons une chute brutale de capacité, mais les valeurs obtenues sont difficilement reproductibles, la répartition du greffage étant hétérogène. Les parties en pointillés indiquent donc seulement un sens de variation et ne correspondent pas à des valeurs précises des paramètres étudiés.

Nous constatons que la capacité C_R et le gonflement G varient en sens inverse, la capacité maximum correspondant au gonflement minimum. Ce phénomène s'explique par une augmentation de la réticulation favorisée par le rapprochement des chaînes de P.A.V. modifié. Nous pouvons penser que la longueur des ponts reliant deux motifs allyles portés par la chaîne sera d'autant plus courte que le gonflement avant greffage sera faible.

En fait, le gonflement tent à se stabiliser pour $G_A \geqslant 300$ %, alors que pour la capacité, le palier n'est atteint que pour $G_A \geqslant 700$ %. Il est donc probable, qu'à partir d'une certaine valeur de la longueur des ponts entre chaîne , une augmentation de celle-ci influe très peu sur le gonflement.

Nous pouvons également représenter les variations du rendement de greffage R en fonction de G_A (tableau N° 8 et figure N° I8).

G_A %	R' %	R %
60	50	40,3
80	5I,6	4I,8
I00	46,0	36,5
I7I	39,0	30,2
285	30,0	22,4
430	24,3	77,8
590	I6,6	II,8
690	I4,0	9,9I
835	I3,3	9,38

TABLEAU N° 8

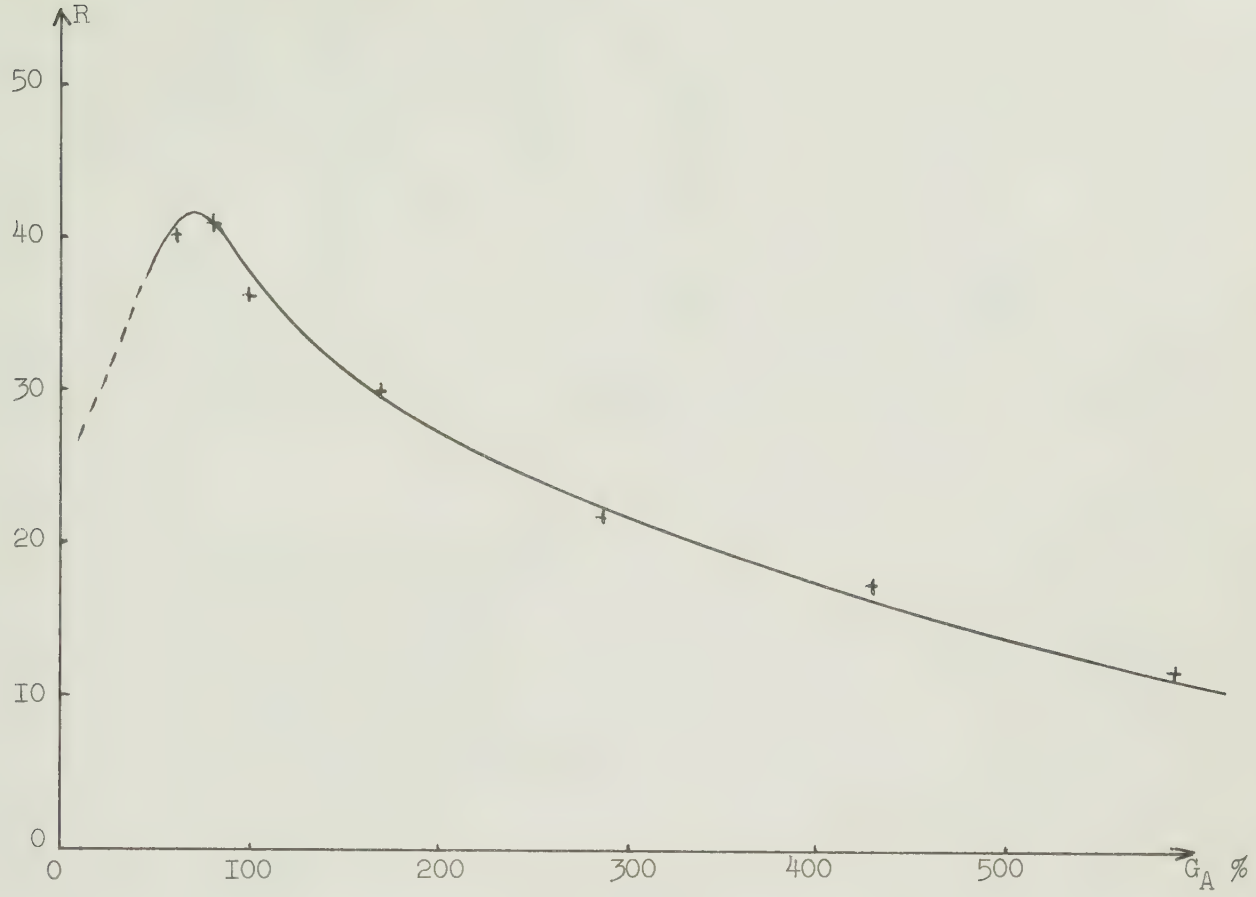


Figure N° 18

De cette étude, nous pouvons conclure que le gonflement et la capacité des membranes seront optimum pour des valeurs de G_A comprises entre 60 et 80 %.

3-4- CONCENTRATION EN PHOTOSENSIBILISATEUR

Dans cette partie, nous désignerons le photosensibilisateur par la lettre A.

Nous avons étudié les variations de la capacité C_R en fonction de la concentration en A, celle-ci étant exprimée en pourcentage massique par rapport au P.A.V. modifié.

A %	C_R meq/g	G %
0	I,55	I67
0,04	I,55	I70
0,I	I,50	I70
0,2	I,50	I80
0,5	I,45	I90
I	I,I5	206
2	I,I0	2I0
5	I,I0	2I0

TABLEAU N° 9

Conditions expérimentales :

- Capacité théorique C_T = 3,0
- Temps d'irradiation = 3 heures
- Gonflement avant greffage : G_A = 90 %

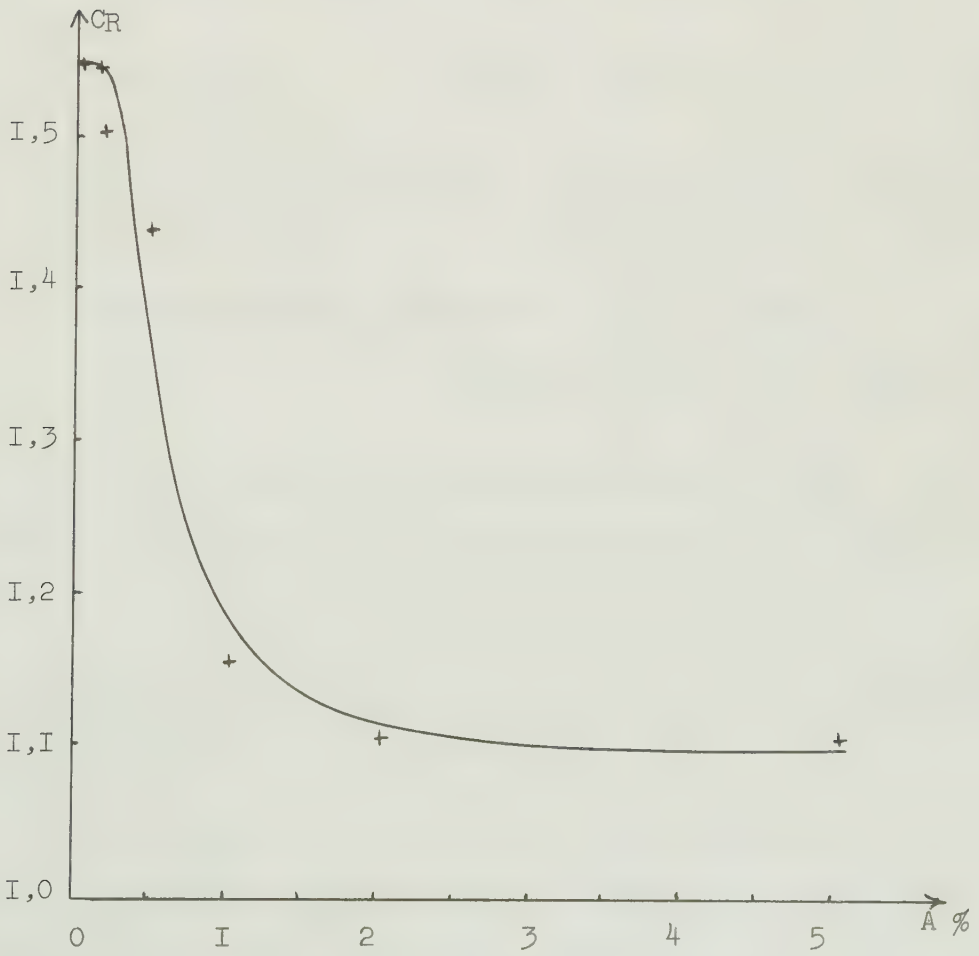


Figure N° I9

Sur la courbe $C_R = f([A])$ (figure N° I9), nous constatons que la capacité diminue lorsque la quantité de photosensibilisateur augmente; cette diminution est particulèrement sensible pour des concentrations supérieures à 0,5 %.

Dans un premier temps, nous n'avions pas étudié le domaine compris entre 0 et 0,5 % de A ; les résultats obtenus nous ont amenés à rechercher l'existence d'une concentration optimum en A correspondant à un rendement de greffage maximum.

Les valeurs de C_R obtenues pour A variant de 0 à 0,5 % montrent l'absence de ce maximum.

Ces résultats paraissent surprenants si l'on considère la faible activité photochimique des monomères utilisés (IV-I-I) :

- Acide vinylsulfonique : $\varepsilon_{2540} = 1{,}20 \text{ mole}^{-1}.1.\text{cm}^{-1}$

- Alcool allylique : $\varepsilon_{2540} = 0{,}60 \text{ mole}^{-1}.1.\text{cm}^{-1}$

Ceci nous a amenés à envisager l'emploi d'un photosensibilisateur présentant une forte absorption dans le domaine de longueur d'onde considéré :

- Acide anthraquinone disulfonique (sel de sodium)

: $\varepsilon_{2540} = 4{,}9.10^{4} \text{ mole}^{-1}.1.\text{cm}^{-1}$

De plus, les études de l'homopolymérisation de l'acide vinyl sulfonique (IV-3-2) ont montré que la vitesse étant maximum pour A de l'ordre de 0,5 %.

Cependant, dans le cas des membranes, la technique d'irradiation est différente, les monomères étant sous la forme de films minces et les concentrations étant élevées.

Partant d'un radical allyle , envisageons son comportement avec et sans photosensibilisateur :

- sans photosensibilisateur, ce radical peut attaquer un autre radical allyle pour former un pont à six carbones entre deux chaînes de P.A.V. Dans ce cas, la longueur du pont est minimum, donc le gonflement aussi.

- en présence de photosensibilisateur A, le radical allyle peut attaquer un radical A° qui se forme très facilement par action du rayonnement ultraviolet. La réticulation est alors moins importante, d'où une augmentation du gonflement.

Les résultats obtenus sont conformes à cette hypothèse, le gonflement augmentant avec [A] . La diminution de la capacité C_R s'explique de la même façon, les radicaux A° favorisant la terminaison des chaînes.

La fragilité des membranes est maximum pour [A] = 0, résultat en faveur d'une réticulation maximum en l'absence de photosensibilisateur.

Il reste cependant à expliquer l'amorçage sans photosensibilisateur. Malgré un coefficient d'extinction molaire à 2540 Å très faible, l'acide vinyl sulfonique se polymérise par action d'un rayonnement ultraviolet (IV-3-2).

Nous avons vu que les lampes utilisées émettent en abondance la radiation à 2537 Å ; ce sont des lampes à vapeur de mercure basse pression. Il existe une deuxième raie de résonance du mercure à 1850 Å qui est en grande partie absorbée par le quartz de l'ampoule ; nous l'avons cependant mise en évidence par formation d'ozone en présence de l'oxygène de l'air.

Or, les composés éthyléniques ont leur maximum d'absorption vers 1850 Å, d'où une explication de l'amorçage sans photosensibilisateur. L'absorption du rayonnement à 1850 Å est facilitée par la faible épaisseur des films irradiés, contrairement aux solutions diluées où le solvant (eau) absorbe fortement.

La radiation à 2537 Å est absorbée en partie par le photosensibilisateur pour former A° ; le rendement de greffage étant maximum pour [A] = 0, nous pouvons penser que la réaction : A° + Monomère $\longrightarrow$ A + Monomère° se fait très difficilement et que A° joue essentiellement un rôle d'agent de terminaison de chaîne.

Nous emploierons cependant 0,5 % de photosensibilisateur pour l'élaboration des membranes en raison de l'amélioration des propriétés mécaniques (fragilité moins grande) sans diminution importante de capacité (tableau N° 9).

3-5- TEMPERATURE DE GREFFAGE

Une élévation de température favorise généralement les réactions de polymérisation radicalaire.

Ici, nous nous sommes limités par l'existence d'une température de séparation de phase entre le P.A.V. modifié et l'eau (II-3-2). La solubilité du P.A.V. modifié dans l'eau, en fonction de la température, passe par un maximum (45°C) et devient nulle vers 75°C.

Nous avons effectué une réaction de greffage à 50°C. Les résultats sont sensiblement identiques à ceux obtenus à température ambiante. Le greffage sera donc toujours effectué à cette température.

3-6- DUREE DE L'IRRADIATION

Nous avons étudié l'influence de la durée de l'irradiation sur la capacité et le gonflement dans les conditions expérimentales suivantes :

- Capacité théorique C_T = 3,0 meq/g
- Gonflement avant greffage : G_A = I40 %
- 0,5 % de photosensibilisateur
- Temps d'irradiation variant de 0 à 3 heures.

t en minutes	C_R meq/g	G %
5	0,I5	350
I5	0,35	327
30	0,55	3I3
60	0,85	276
I20	I,05	250
I80	I,20	235

TABLEAU N° IO

Les variations de C_R en fonction de la durée de l'irradiation sont représentées par la figure N° 20.

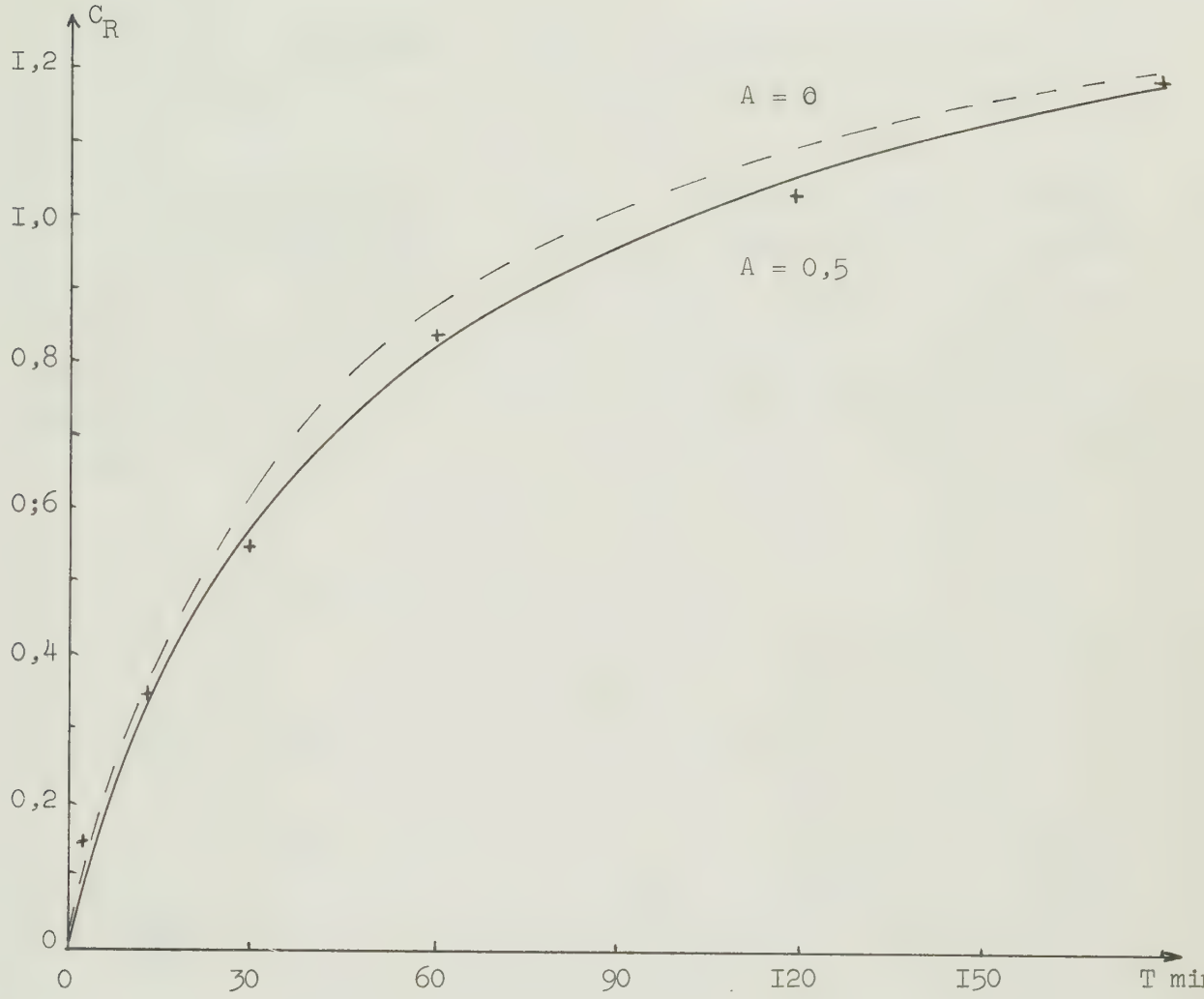


Figure N° 20

Afin d'éviter une poursuite de la polymérisation après irradiation, les membranes sont aussitôt lavées à l'eau afin d'extraire les produits non encore greffés.

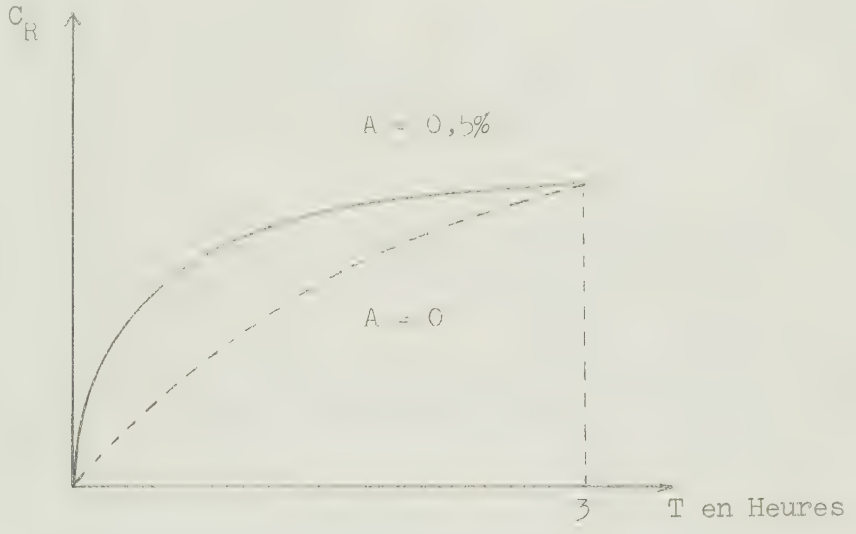
Nous constatons que la vitesse de greffage est assez faible, le palier n'étant atteint que pour des temps supérieurs à 90 minutes ; pour des durées d'irradiation supérieures à I80 minutes, le P.A.V. commence à se dégrader et un pic caractéristique des groupements carbonyles apparait sur le spectre infrarouge.

Parallèlement à l'augmentation de capacité, nous constatons une chute du gonflement ; ici, deux paramètres entrent en jeu :

- L'augmentation de capacité qui tent à augmenter le gonflement,
- La réticulation qui tent à le diminuer.

De la constatation précédente, nous pouvons déduire que le deuxième paramètre agit d'une façon prépondérante sur le gonflement.

Nous avons également étudié les variations de C_R en fonction de t , sans photosensibilisateur. En effet, bien que nous ayons constaté (tableau 9) que la capacité C_R obtenue pour trois heures d'irradiation demeurait sensiblement inchangée lorsque [A] variait de 0 à 0,5 %, la cinétique des deux variations peut être différente, les courbes $C_R = f(t)$ s'étant rejointes pour t = 3 heures. Nous obtiendrions alors les courbes suivantes :



et l'emploi de photosensibilisateur serait alors justifié par la diminution de temps d'irradiation.

En fait, les résultats obtenus (figure 20) ne justifient pas cette hypothèse, les cinétiques étant sensiblement identiques, la vitesse correspondant à [A] = 0 étant même légerement supérieure.

CONCLUSION

De cette étude des conditions expérimentales, nous retiendrons les éléments suivants :

- La capacité théorique C_T doit rester inférieure à 3,0 si l'on veut conserver de bonnes propriétés mécaniques.

- Les monomères difonctionnels étudiés ne conduisent pas à la réticulation attendue.

- Il existe un gonflement optimum avant greffage (G_A) se situant entre 60 et 80 %.

- Le rendement de greffage est maximum sans photosensibilisateur ; cependant, des quantités de l'ordre de 0,5 % par rapport au P.A.V. diminuent la fragilité des membranes.

- Le rendement de greffage est indépendant de la température

- Des durées d'irradiation de trois heures sont nécessaires pour obtenir un bon rendement de greffage.

4 - TRAITEMENTS APRES GREFFAGE

Ces traitements ont essentiellement pour but d'essayer de ramener le gonflement à des valeurs compatibles avec une utilisation des membranes en électrodialyse.

4-I- FORMATION D'ACETALS

4-I-I- PAR ACTION DE MONOALDEHYDES

Les monoaldéhydes conduisant essentiellement à une acétalisation intramoléculaire, il ne s'agit pas ici d'un véritable "pontage", mais d'une diminution de l'hydrophilie par disparition de groupements hydroxyles portés par les chaînes de P.A.V.

L'acétalisation affectant principalement les zones amorphes du P.A.V., elle doit être effectuée avant le traitement thermique, celui-ci augmentant la cristallinité.

La répartition des groupements acétals sera donc hétérogène et peut se schématiser ainsi :

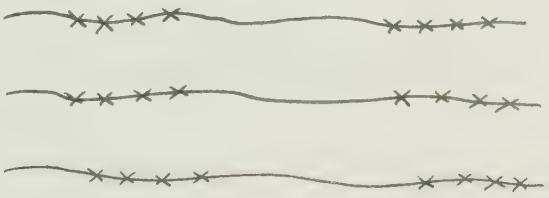


Figure N° 2I

Nous avons étudié les variations de gonflement en fonction de la durée de la réaction d'acétalisation (tableau N° II)

t en minutes	G %
0	250
5	I70
I0	I60
I5	I50
30	I45

Tableau N° II

Ces résultats sont relatifs à une membrane de capacité C_R = I,I0 et de gonflement avant traitement G = 250 %

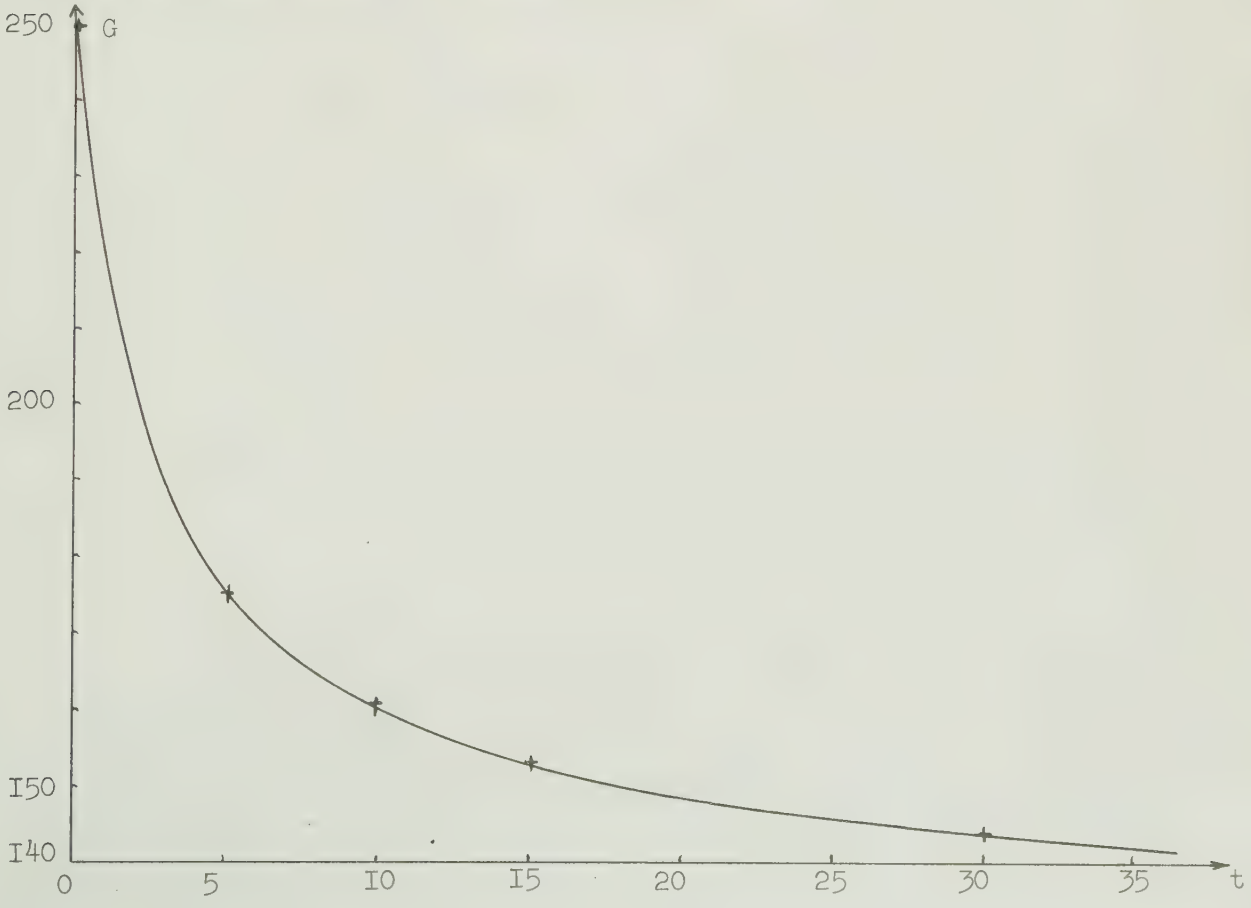


Figure N° 22

La réaction est effectuée en plongeant la membrane dans une solution de 80 g de formaldéhyde, I20 g d'eau et I0 g d'acide chlorhydrique dans 800 ml d'acétone.

Le gonflement diminue d'abord très rapidement etse stabilise pour t > I5 minutes.

Avant d'étudier plus en détail les conditions de la réaction, nous avons voulu vérifier la stabilité de l'acétal formé. Pour celà, nous avons soumis la membrane à des cycles acide-base et mesuré le gonflement en fonction de ce nombre de cycles.

Nous avons ainsi constaté que le gonflement revient à sa valeur initiale pour environ I8 cycles.

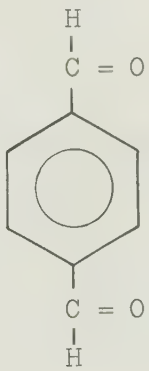
L'acétalisation par le formol ne sera donc pas retenue puisqu'elle conduit à un matériau présentant un gonflement instable dans le temps.

4-I-2- PAR ACTION DE DIALDEHYDES

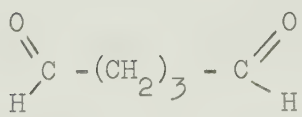
En raison de leur bifonctionnalité, ils donnent lieu à la formation de ponts entre chaînes.

Deux aldéhydes ont été étudiés :

- le téréphtaldéhyde :



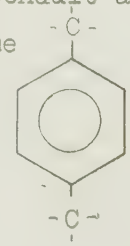
- le I,5 - Pentanedial :



Contrairement au formaldéhyde, ces deux corps étant peu volatiles, nous pouvions envisager de les introduire dans la membrane avant greffage et de faire suivre celui-ci d'un traitement en milieu acide ; cette technique conduit à une acétalisation plus homogène que celle obtenue en plongeant la membrane dans une solution acide de l'aldéhyde.

Ici, cette méthode n'est pas applicable, l'acide vinyl sulfonique catalysant la réaction d'acétalisation, d'où une gélification du milieu qui rend impossible la mise en forme de la membrane.

Le téréphtaldéhyde a rapidement été abandonné, car il conduit à des matériaux extrêmement fragiles en raison de la rigidité du système



Le I-5 pentanedial, bien que donnant une fragilité moindre, conduit à des membranes ayant de mauvaises propriétés mécaniques. De plus, ces acétals sont instables en milieu acide ou basique si bien que le gonflement revient progressivement à sa valeur initiale.

CONCLUSION

Seule l'acétalisation par le formaldéhyde permet de réduire le gonflement en conservant de bonnes propriétés mécaniques. Cette méthode ne peut cependant pas être retenue, les acétals formés étant instables dans les milieux couramment employés en électrodialyse.

4-2- TRAITEMENT THERMIQUE

Nous avons vu (II-3-3-) que, par un traitement thermique approprié, il était possible d'augmenter la cristallinité du P.A.V. et, par conséquent, de diminuer le gonflement.

Dans le cas du P.A.V. modifié greffé, la cristallinité est défavorisée par la présence de groupements vinyl sulfonate portés par la chaîne.

Dans cette partie, nous avons étudié de façon assez succinte, les variations du gonflement en fonction de la température du traitement thermique.

La membrane doit d'abord être mise sous sa forme sel (SO_3Na) afin d'éviter une dégradation en milieu acide.

Nous avons constaté que la durée du traitement thermique n'a que peu d'influence sur le gonflement, celui-ci se stabilisant pour des temps supérieurs à dix minutes.

La température ne doit pas dépasser I80°C si l'on veut éviter une dégradation du P.A.V. (II-3-3).

T °C	G %
20	260
40	255
60	220
80	I40
I00	I00
I40	85

Tableau N° I2

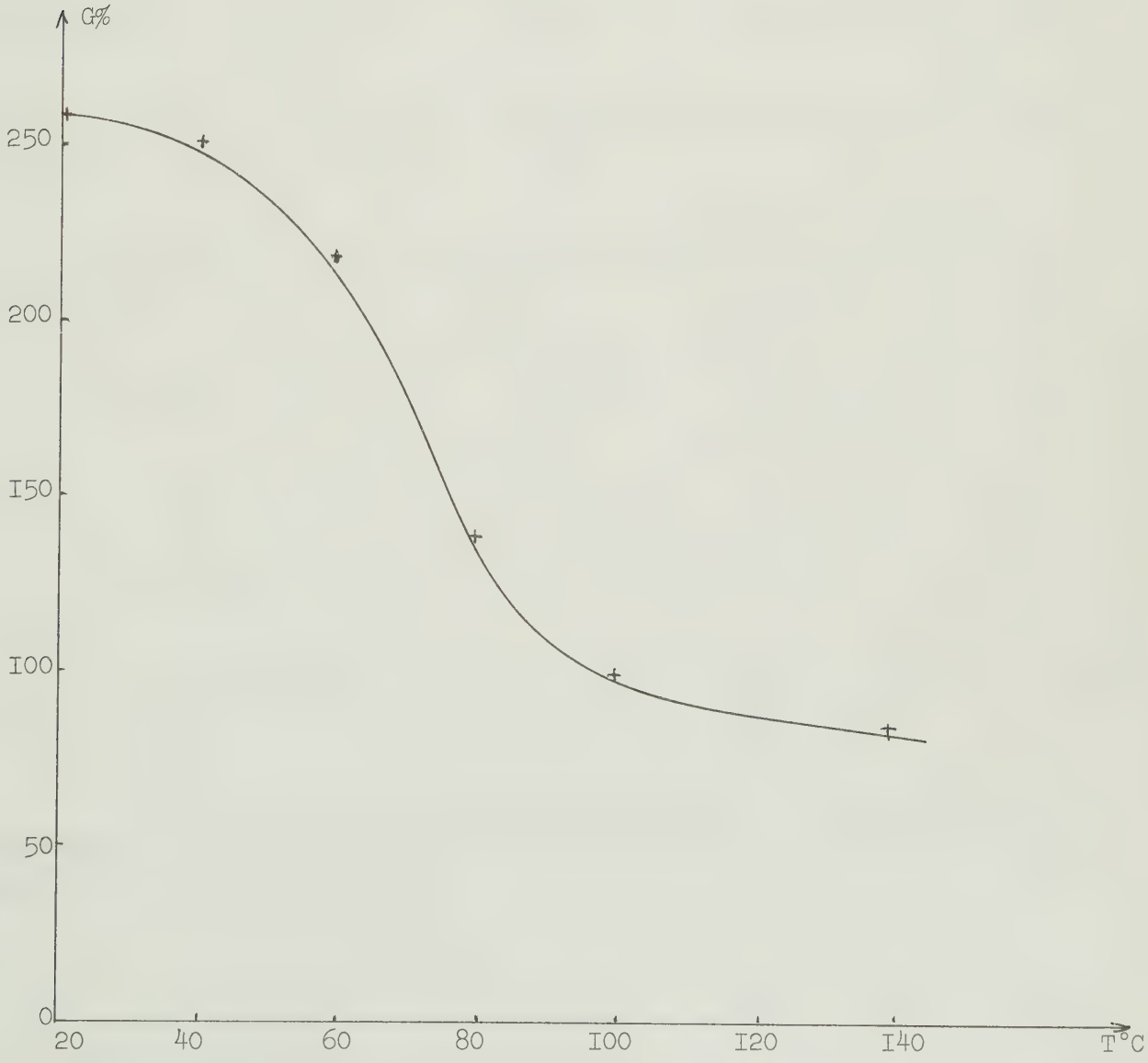


Figure N° 23

Le tableau N° I2 est relatif à une membrane de capacité I,I5 meq/g et de gonflement initial 260 %. La durée du traitement est de I0 minutes.

Outre la diminution du gonflement, nous constatons une amélioration des propriétés mécaniques après le traitement thermique.

Cette méthode a l'avantage de conduire à un gonflement relativement stable dans le temps, contrairement à l'acétalisation.

CONCLUSION

Un traitement thermique après greffage permet de diminuer le gonflement d'une façon importante par réarrangement de structure et ceci sans chute de capacité.

Dans la partie suivante (V) nous étudierons les propriétés physico-chimiques des membranes ainsi que les mesures de capacité et de gonflement.

Dans la plupart des cas, nous nous limiterons à l'étude d'une seule membrane que nous désignerons par la lettre A.

Cette membrane a été obtenue dans les conditions suivantes :

- Capacité théorique $C_T = 2,0$
- Gonflement avant irradiation $G_A = 70$ %
- Temps d'irradiation : 3 heures
- 0,5 % de photosensibilisateur
- Trame en polyester
- Traitement thermique à I20°C

La capacité réelle obtenue est de 0,67 meq/g pour l'ensemble membrane plus trame, ce qui correspond à I,I0 meq/g sans trame.

Le choix de cette membrane se justifie par ses bonne propriétés mécaniques (faible fragilité) dues essentiellement à une capacité assez peu élevée et à l'emploi d'une trame.

V - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MEMBRANES

Les travaux relatifs à l'étude des propriétés physico-chimiques des membranes sont nombreux ; ces propriétés peuvent être classées dans deux catégories principales :

- Les propriétés d'équilibre qui ne font pas intervenir de phénomènes de transport de charge à travers la membrane et qui, comme leur nom l'indique, concernent l'étude de propriétés dans un état d'équilibre bien déterminé.

- Les propriétés de transport qui sont fonction des propriétés d'équilibre et qui conditionnent l'utilisation des membranes en électrodialyse.

1 - P R O P R I E T E S D' E Q U I L I B R E

1-1- MISE EN CONDITION

La mise en condition des membranes est nécessaire pour atteindre un état d'équilibre déterminé et reproductible.

Elle consiste en un précyclage de la membrane dans des solutions aqueuses de NaOH 0,5 N et de HCl 0,5. Chaque cycle se compose d'un équilibrage de I2 heures dans la solution basique, puis I2 heures dans la solution acide, sous agitation douce à (20 $\pm$ I)° C. En plus de la mise en condition, ces cycles permettent une extraction complète de l'homopolymère et nous verrons par la suite (I-3 et I-4) que le gonflement et la capacité peuvent évoluer en fonction du nombre de cycles. Le nombre de cycles devra donc toujours être précisé lors de l'énoncé d'une caractéristique.

Il est souvent intéressant de connaître les caractéristiques de départ, si bien que les mesures ont parfois été effectuées sans aucun précyclage de la membrane.

Dans le cas des mesures des propriétés d'équilibre, l'échantillon est finalement mis en équilibre dans une solution saline (généralement de NaCl), renouvelée à plusieurs reprises, pendant une douzaine d'heures consécutives.

1-2- MESURE DES EPAISSEURS

Cette mesure est indispensable pour la détermination ultérieure de la conductivité spécifique.

Elle est effectuée à l'aide d'un comparateur au I/I00 sur la membrane équilibrée et essuyée rapidement entre deux feuilles de papier filtre.

Afin d'éviter une pression trop importante sur la membrane, celle-ci est prise en sandwich entre deux lamelles de microscope d'épaisseur contrôlée et la valeur retenue est la moyenne de cinq mesures successives.

La méthode employée pour l'élaboration des membranes ne permet pas d'obtenir une épaisseur homogène pour des échantillons de 40 x 40 cm, les écarts étant d'environ I0 % de part et d'autre de la valeur moyenne ; les mesures nécessitant la connaissance de l'épaisseur étant effectuées sur des échantillons de 5 x 5 cm, il est cependant possible d'obtenir une bonne homogénéité. A titre indicatif, l'épaisseur oscille entre I30 et I40 microns pour les membranes non tramées, celle des membranes tramées étant fonction du support utilisé.

1-3- GONFLEMENT

Soit Mg la masse de la membrane gonflée et Ms sa masse sèche, le gonflement G s'exprime par la relation :

$$G = \frac{I00\ (Mg - Ms)}{Ms}$$

qui représente le pourcentage d'eau de gonflement par rapport à la masse de membrane sèche.

Nous avons mis en évidence, dans la partie IV, la difficulté d'obtenir un faible gonflement en raison de la faible activité photochimique des agents de réticulation employés et en raison de la nature même du P.A.V. qui est un polymère ayant une très forte affinité pour l'eau. La seule méthode réduisant le gonflement d'une façon satisfaisante est un traitement thermique final. La technique de mesure est décrite dans la partie expérimentale (3-I).

Sauf indication contraire, les mesures de gonflement sont toujours effectuées dans des solutions aqueuses de NaCl de normalité 0,I N ; la justification de ce choix étant fournie dans la partie suivante.

1-3-1- INFLUENCE DU MILIEU GONFLANT

Nous savons que le gonflement est relié au taux de réticulation ; ce paramètre étant contant, le gonflement augmente avec le degré d'ionisation des groupements greffés. En effet, il a été montré que les ions compensateurs (M^+) ont plus tendance à se solvater lorsqu'ils entrent dans des associations avec des groupements fortement acides (43) tels que $-SO_3^-$ d'où un autre élément en faveur d'un gonflement élevé comme nous l'observons généralement.

Nous avons étudié les variations de gonflement de la membrane A en fonction de la concentration de la solution d'équilibre (NaCl).

[NaCl]	G en %
0,0I	39,I
0,03	39,0
0,I	38,I
0,3	37,9
I	34

Tableau N° I3

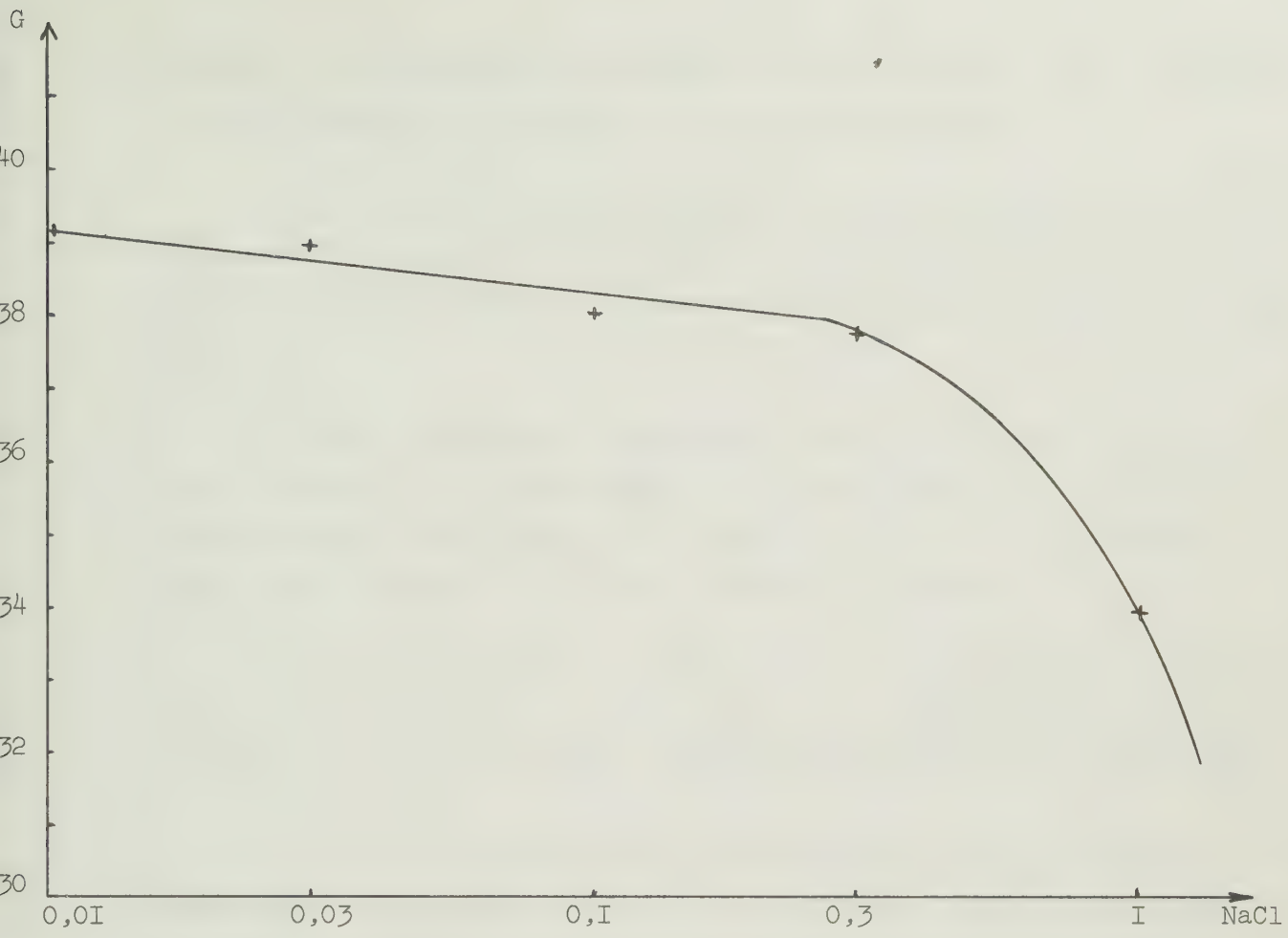


Fig. N°24 - Variation du gonflement en fonction de la concentration de la solution d'équilibre.

Nous constatons une chute du gonflement pour les fortes concentrations ; ce phénomène s'explique facilement en faisant intervenir la notion de molalité qui est la capacité d'échange définie par rapport à l'eau de gonflement et que l'on note m_R

$$m_R = \frac{C_R}{G} \cdot I00$$

Dans le cas présent, $m_R = \frac{0,65 \cdot I00}{G}$

c'est-à-dire que la molalité est comprise entre I,66 et I,9I pour des concentrations en NaCl variant de 0,0I à I. Il existe donc une pression osmotique entre les solutions extérieures et intersticielles qui diminue

lorsque la concentration de la solution extérieure croît d'où un transfert d'eau par osmose entre les deux solutions moins important.

En supposant un réseau macromoléculaire infiniment lâche, c'est-à-dire n'opposant aucune résistance à la pénétration des molécules d'eau, le transfert d'eau se ferait jusqu'à obtenir une pression osmotique nulle.

Autre explication du phénomène : dans des solutions de plus en plus concentrées, les interactions ion-ion deviennent de plus en plus importantes par rapport aux interactions ion-solvant d'où un transport d'eau moins important par les ions pénétrant la membrane.

Comme nous pouvons le constater sur la figure N°24 , la valeur correspondant à $[NaCl]$ = 0,I N se situe sur la partie à faible pente de la courbe d'où le choix de cette concentration comme milieu d'équilibrage.

Nous n'avons pas étudié l'influence de la nature de l'ion compensateur sur le gonflement, car de nombreuses études (44) montrent que la teneur en eau diminue régulièrement selon la séquence Li Na K Rb Cs (l'ion Cs^+ a un nombre d'hydratation nul et n'apporte donc pas "d'eau liée" avec lui dans la membrane).

I-4-CAPACITE D'ECHANGE

La capacité d'échange caractérise le nombre de groupements ionisés accessibles fixés au réseau macromoléculaire. Dans le cas des membranes sulfoniques, cette capacité d'échange est pratiquement indépendante des conditions imposées par la solution d'équilibre (nature et concentration de l'ion compensateur). Des études plus poussées ont cependant montré que les groupements sulfoniques ne sont pas totalement dissociés(45).

I-4-I- CINETIQUE D'ECHANGE

Nous étudions la cinétique de la réaction :

$$(-SO_3 - H)_m + (M^+)_s \longrightarrow (SO_3 - M)_m + (H^+)_s$$

les indices m et s désignant respectivement la membrane et la solution et M^+ étant un cation monovalent.

L'étude est effectuée sur la membrane A ayant subi 6 cycles ; partant d'une solution 0,IN de NaCl, nous suivons les variations de pH en fonction du temps, le temps 0 correspondant à l'introduction d'une masse connue de membrane dans la solution ; les résultats sont représentés par la figure N°25 .

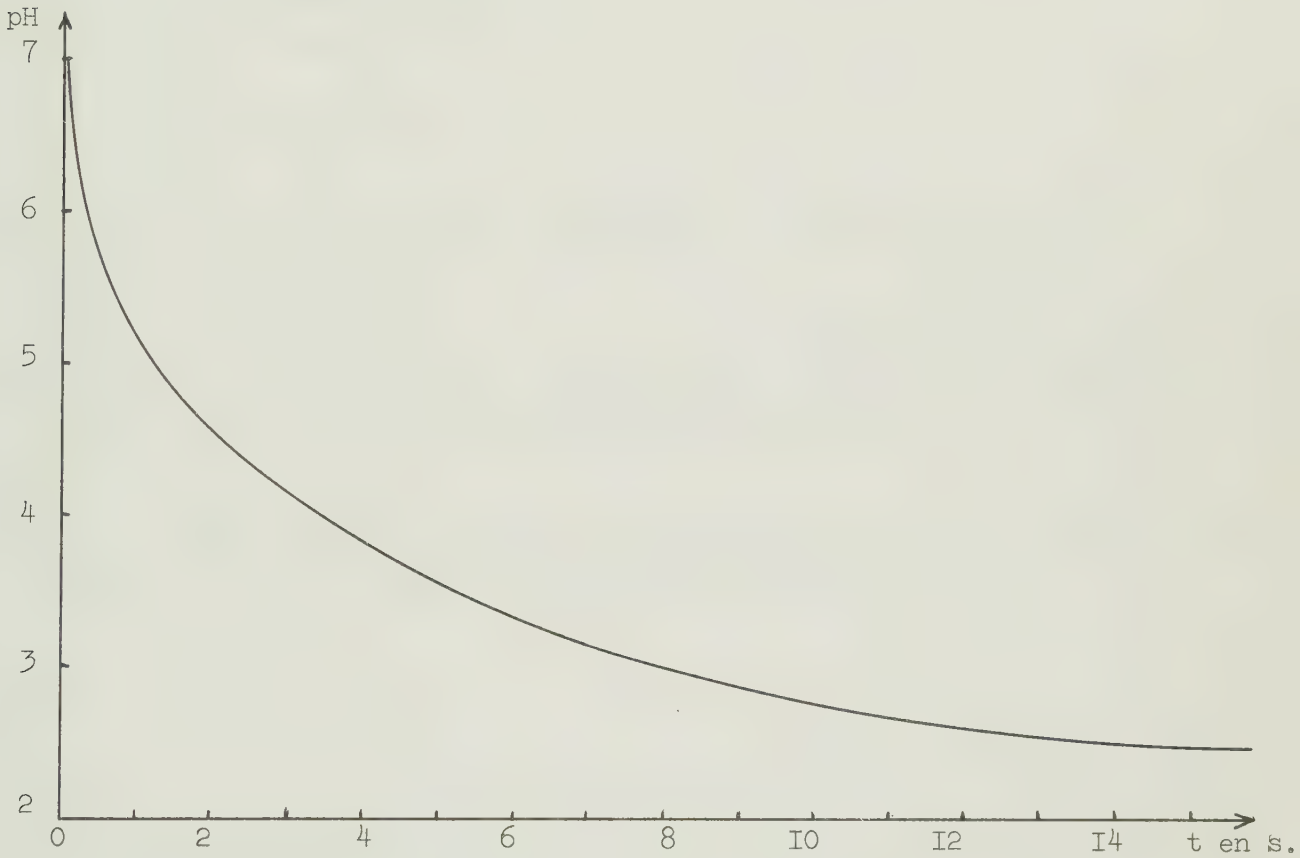


Fig. N°25 - Etude de la cinétique d'échange.

- volume de solution : 50 ml
- pH au temps 0 : 7,0
- pH à l'équilibre : 2,5
- masse de membrane : 0,247 g

La masse de membrane est choisie de façon à avoir environ 0,3 milliéquivalent (meq) pour 2,5 meq de HNO_3 (soit 50,0 ml de solution 0,050 N). Après huit heures d'équilibre, un prélèvement de 5 ml de la solution est dosé par KOH (environ 0,05 N). La capacité C_R est donnée par la relation

$$C_R = \frac{2,5 - IO.N.V.}{m}$$

N = normalité de KOH

V = volume de KOH

m = masse de membrane sèche

La valeur de C_R est obtenue par défaut.

I-4-3- EVOLUTION DE LA CAPACITE PAR CYCLAGE ACIDE-BASE

Nous introduisons ici la notion d'accessibilité qui peut être définie comme le rapport de la capacité mesurée sur la capacité qui serait obtenue si tous les sites greffés étaient accessibles.

Nous avons donc étudié l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles acide-base comme le montre la figure N° 26 .

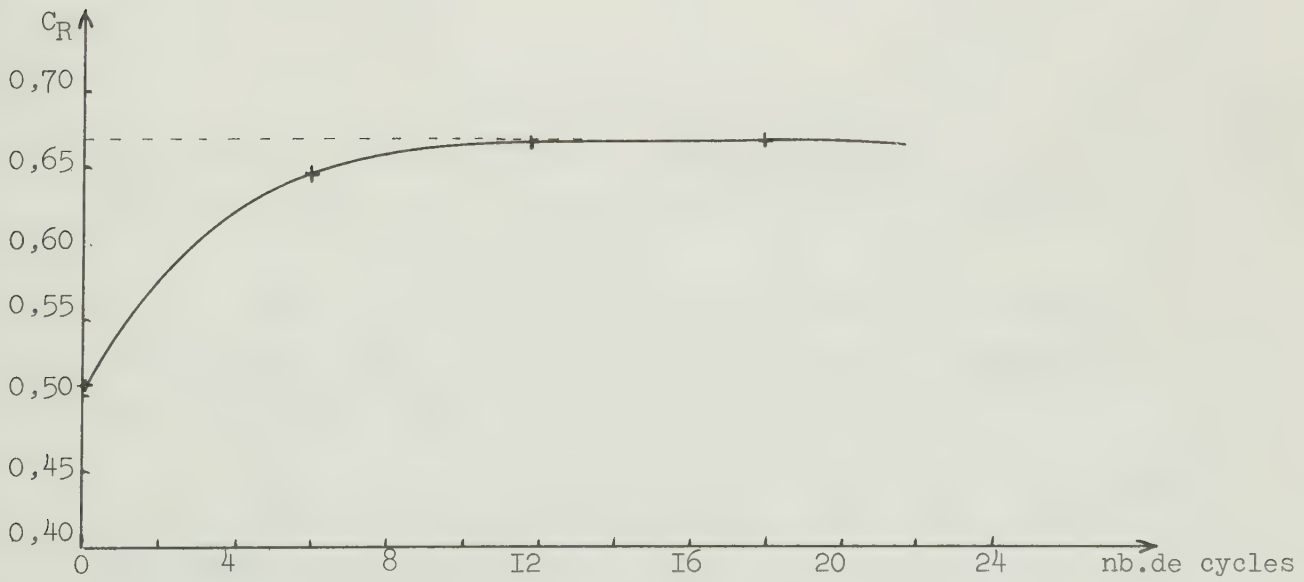


Fig. N° 26 - Capacité en fonction du nombre de cycles.

Nous constatons une stabilisation de la capacité au bout de six cycles. L'allure de la courbe est identique pour toutes les membranes que nous avons étudiées, mais le palier est atteint plus ou moins rapidement suivant la capacité et le traitement appliqué à la membrane après greffage comme le montre la figure N° 27.

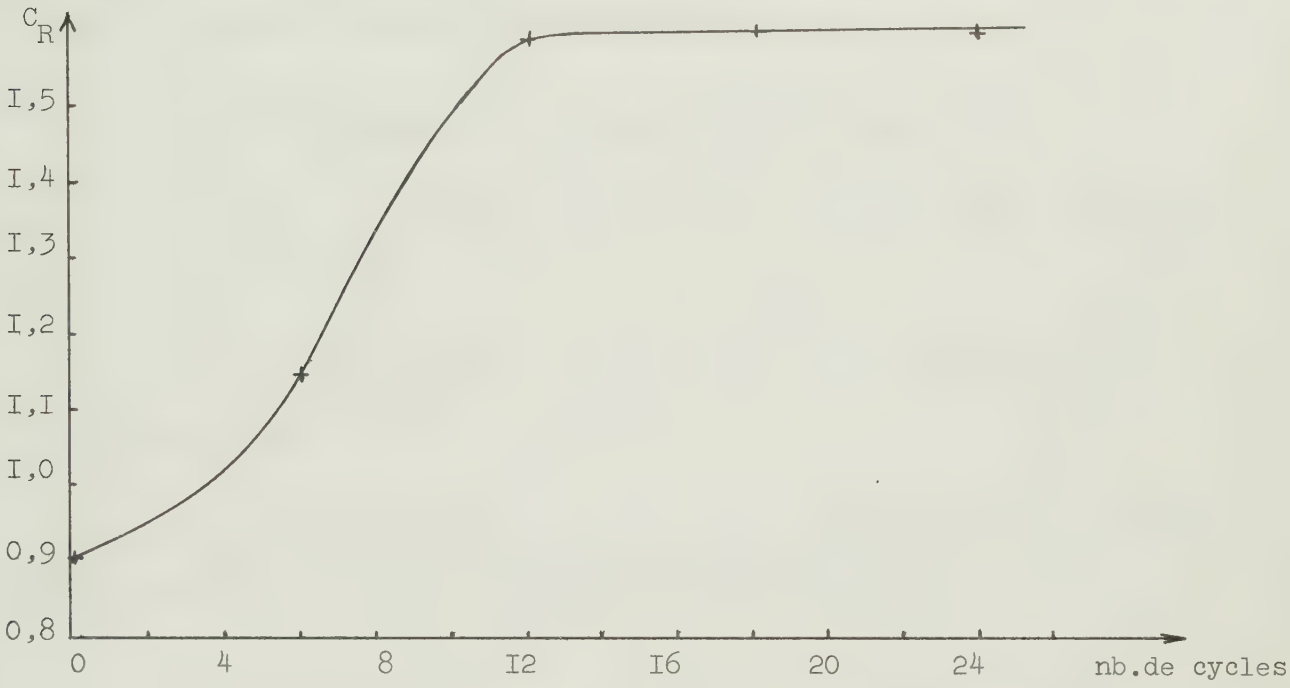


Fig. N° 27 - Capacité en fonction du nombre de cycles.

La figure N°27 est relative à la membrane B non tramée de capacité théorique C_T = 4,0 obtenue dans les mêmes conditions que la membrane A, mais ayant subi un traitement thermique de 40 mm à I05°C après greffage.

Chaque fois que nous donnons une valeur de capacité pour une membrane, il s'agit, bien entendu, de la capacité correspondant au palier de la courbe C_R = f (nb. de cycles).

Nous ne pouvons pas affirmer que cette valeur de C_R correspond à la totalité des sites actifs greffés, certains pouvant être totalement inaccessibles. Un dosage du soufre total aurait permis d'élucider le problème ; nous n'avons cependant pas jugé utile de l'effectuer, seuls les sites accessibles présentant un réel intérêt dans le cas d'un matériau échangeur d'ions.

I-5- CONDUCTIVITE

L'étude de la conductibilité spécifique constitue un élément essentiel pour la connaissance du comportement des membranes échangeuses. Du point de vue pratique, il est nécessaire d'obtenir une membrane échangeuse d'ions dont la conductivité soit la plus élevée possible afin d'obtenir un meilleur rendement énergétique en électrodialyse.

I-5-I- GENERALITES SUR LES METHODES DE MESURE

Il s'agit d'une mesure de résistance R exprimée par la relation :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

La conductivité χ est donnée par la relation $\chi = \frac{I}{\rho}$ et s'exprime en $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Les méthodes de détermination de la résistance électrique peuvent être classées en trois grandes catégories (46) :

- En courant alternatif, avec contact membrane-électrodes,
- En courant alternatif, sans contact membrane-électrodes,
- En courant continu, sans contact membrane-électrodes.

Afin d'éviter "l'effet d'électrode", c'est-à-dire l'existence d'une impédance interfaciale au contact électrode-membrane, nous avons retenu la méthode en courant alternatif sans contact membrane-électrodes. C'est la méthode préconisée par GREGOR et SOLLNER (47). La méthode de mesure est décrite dans la partie expérimentale (3-2).

L'inconvénient majeur de la méthode est qu'il faut opérer par différence à partir de deux mesures successives. En effet, la valeur cherchée est la différence entre la résistance de l'ensemble membrane + solution ($R_m + R_s$) et celle de la solution(R_s) mesurées dans les mêmes conditions.

Il est donc indispensable que la différence des deux mesures soit nettement supérieure à l'incertitude absolue sur chaque mesure.

Prenons par exemple les résistances de solutions de NaCl ; nous trouvons, avec notre cellule, les valeurs approximatives suivantes :

[NaCl]	R en Ω
0,003	6000
0,03	700
0,3	90

Sachant que, dans ces conditions, la résistance de la membrane est d'environ 5 à IO Ω , on voit que pour les concentrations élevées, trois chiffres significatifs conduisent à une bonne précision ; par contre, pour les faibles concentrations, cinq chiffres significatifs sont nécessaires. Le pont de mesure que nous avons utilisé permet d'obtenir ces cinq chiffres et est donc bien adapté à ces mesures.

La précision pourrait être augmentée en rapprochant les électrodes afin de diminuer R_s , mais dans ce cas, la constante de la cellule serait modifiée d'une façon trop importante par l'introduction de la membrane.

I-5-2- INFLUENCE DU MILIEU D'EQUILIBRE

Nous avons étudié la résistance de la membrane A en fonction de la concentration de la solution d'équilibre (NaCl) ; les résultats sont consignés dans le tableau N°I4

[NaCl]	R_m en Ω	R_m x 0,785	$\frac{R_m \times 0,785}{e}$
0,0I	47,0	36,9	I845
0,03	25,0	I9,6	980
0,I	I4,I	II,0	550
0,3	7,I	5,5	275
I N	5,9	4,6	230

Tableau N° I4

Le coefficient 0,785 représente la surface de la membrane exprimée en cm^2 ; R_m x 0,785 est donc la résistance d'une section de I cm^2 de membrane et s'exprime en $\Omega . cm^2$.

e étant l'épaisseur de la membrane en cm, $\frac{R_m \times 0,785}{e}$ représente la résistivité ρ exprimée en $\Omega . cm$ (ici, $e = 2.10^{-2}$ cm ou 200μ).

La figure N°28 représente les variations de la résistance en fonction de la concentration en NaCl.

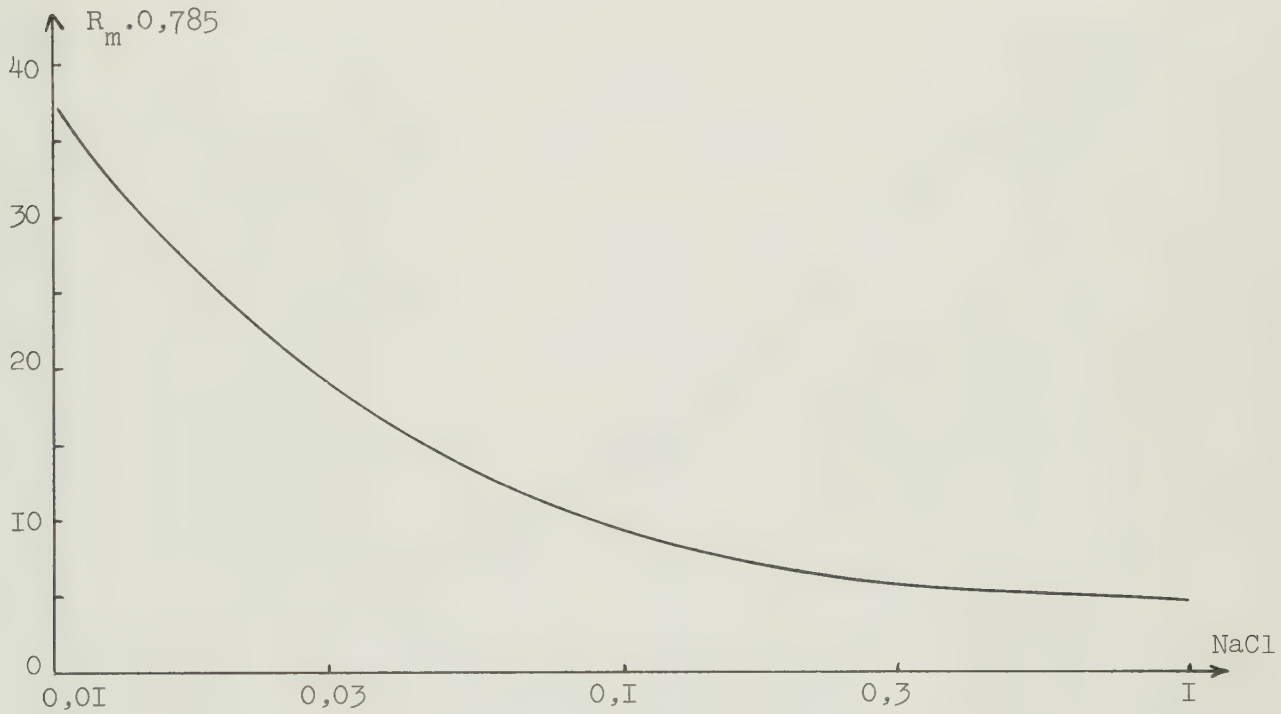


Fig. N°28 - Résistance en fonction de NaCl .

Généralement, une membrane est plutôt caractérisée par sa conductivité spécifique χ_m qui est l'inverse de la résistivité : $\chi_m = \frac{1}{\rho}$

Le tableau N°15 donne les variations de χ_m en fonction de la conductivité spécifique χ_s de la solution d'équilibre.

$\chi_s \cdot 10^3$	$\chi_m \cdot 10^3$
I,3	0,54
3,7	I,02
II	I,8
3I	3,6
85	4,3

Tableau N°I5

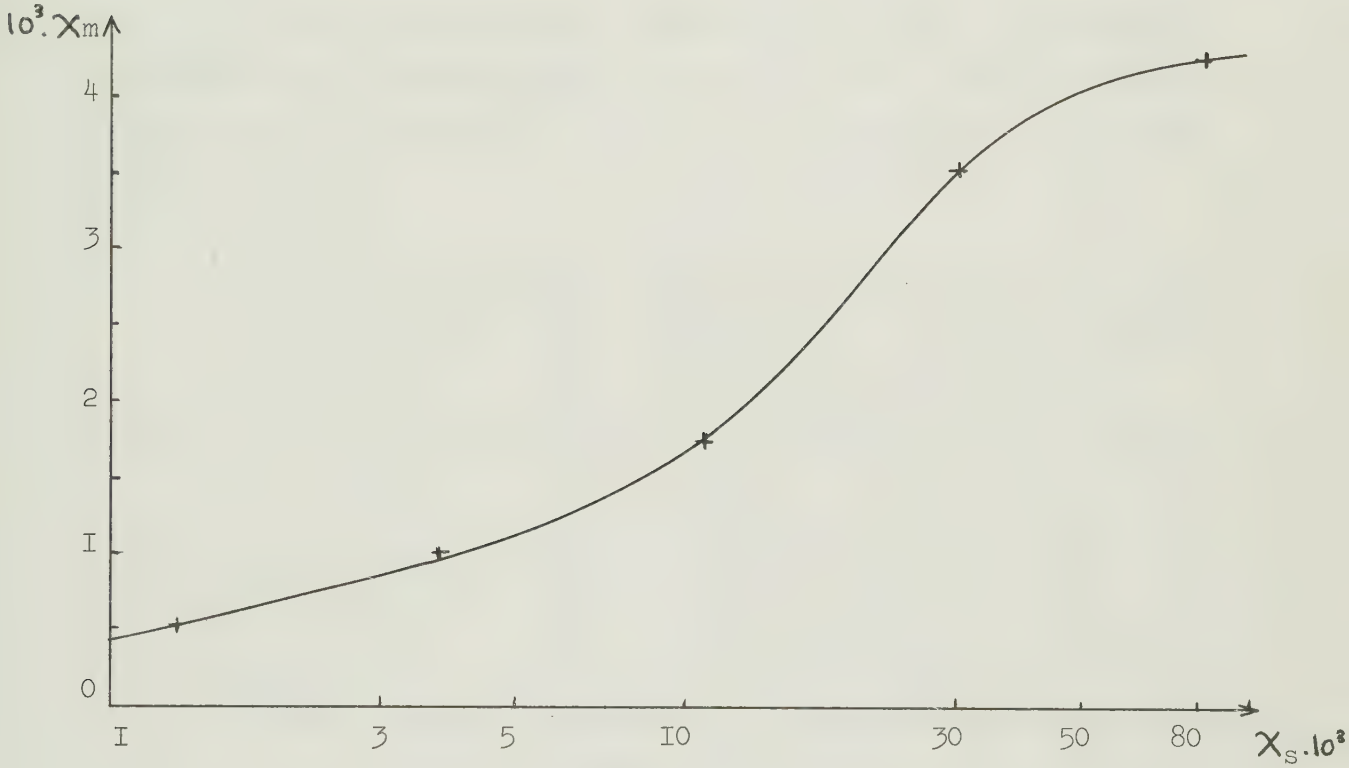


Fig. N° 29 - Variation de χ_m en fonction de χ_s.

Nous constatons que la conductivité des membranes croît d'abord lentement puis de plus en plus rapidement. L'électrolyte absorbé par la membrane, dont la concentration intersticielle augmente rapidement avec la concentration de la solution d'équilibre, assure certainement une grande part de cette conduction supplémentaire. Cette hypothèse est justifiée par les travaux de CLARKE et ses collaborateurs (48) qui ont constaté que, pour des solutions d'équilibre de concentration supérieure à la molalité $\bar{m}_R$ de la membrane, la conductivité χ_m croît linéairement en fonction de celle de la solution.

La gamme de concentrations utilisée ici (de 0,0I à I N) ne permet pas de mettre ce phénomène en évidence, $\bar{m}_R$ variant de I,66 à I,9I (V-I-3-I).

Nous n'avons pas fait une étude aussi complète pour chaque membrane, une simple mesure de résistance dans NaCl 0,I N permettant de comparer les différentes membranes étudiées.

I-5-3 - VARIATIONS DE LA CONDUCTIVITE EN FONCTION DE LA CAPACITE ET DU GONFLEMENT

D'une façon générale, à gonflement constant, la résistance électrique des membranes étudiées diminue lorsque la capacité augmente comme le montre le tableau N°I6 (mesures effectuées dans une solution de NaCl 0,I N).

Capacité en meq/g	Gonflement G en % massique	Résistivité ρ en Ω.cm
0,38	II3	577
0,65	I40	232
I,06	I37	II0
I,20	I32	I06
I,40	I20	I27

Tableau N° I6

En raison de la technique d'élaboration employée, il est assez difficile d'obtenir des résultats parfaitement reproductibles quant à la résistance électrique.

Ainsi, le séchage des membranes avant greffage se faisant à l'air libre, sa vitesse est difficilement reproductible et influe sur la structure, donc sur la résistance électrique. Sur une plus grande échelle, l'emploi d'enceintes conditionnées permettrait d'éviter cet inconvénient.

La membrane A de capacité 0,65 meq/g présente une résistivité supérieure à celle que l'on pourrait atteindre en regardant le tableau N°I6 (ρ = 550 cm pour [NaCl] = 0,I N). Cette valeur élevée est due au faible gonflement (G = 38 %) et à la trame inactive non conductrice du courant électrique.

Le gonflement influe également d'une façon importante sur la résistance électrique, celle-ci diminuant lorsque le gonflement augmente (pour une capacité constante). Nous n'avons pas pu effectuer d'études systématiques de la résistance en fonction du gonflement en raison de la faible activité des agents de réticulation employés.

Nous avons vu que seul un traitement thermique après greffage permettait de réduire le gonflement d'une façon satisfaisante, mais cette méthode donne des résultats non reproductibles quant à la résistance des membranes obtenues ; nous pouvons cependant affirmer qu'une chute de gonflement s'accompagne toujours d'une augmentation plus ou moins importante de la résistance électrique. Ainsi, une membrane de capacité C = I,36 meq/g et de gonflement G = 450 %, avant traitement thermique, a une résistivité ρ = 75 Ω.cm; après un traitement de 3 heures à 90°C, le gonflement passe à II2 % et la résistivité à I22 ρ.cm.

2 - PROPRIETES DE TRANSPORT

Si le propriétés d'équilibre sont importantes à connaître pour la caractérisation du matériau, elles ne sont pas directement utilisables comme dans le cas des résines échangeuses d'ions.

Pour les applications en électrodialyse, ce sont en effet les propriétés de transport qui sont fondamentales. Il s'agit de transport de masse s'effectuant par l'intermédiaire de la membrane séparant deux compartiments.

Ces transports sont, soit spontanés (diffusion de sel), soit provoqués par une action extérieure (champ électrique par exemple). Nous avons donc étudié le coefficient de diffusion de sel et le nombre de transport des ions compensateurs dans la membrane.

2-I- DIFFUSION DE SEL

2-I-I- DEFINITION DU FLUX DE DIFFUSION

Il s'agit d'une diffusion par paire d'ions ; le flux est la quantité d'électrolyte qui se trouve transportée par unité de temps à travers l'unité de surface de membrane, depuis une solution plus concentrée vers une solution plus diluée du même électrolyte.

Ce flux serait nul pour une membrane de permsélectivité totale, mais il existe toujours une certaine possibilité des co-ions (de charge identique aux groupes échangeurs) à diffuser à travers la membrane. Ceci limite le rendement en électrodialyse.

Comme le flux de diffusion du co-ion (Cl^- dans le cas de NaCl) est nettement inférieur à celui de l'ion compensateur, c'est donc ce flux qui régira la diffusion par paire d'ions dans la membrane.

La mesure du flux est effectuée par conductimétrie sur le compartiment le plus dilué ; des études ont en effet montré que, pour une paire de concentrations de I N et 0,0I N, la courbe de conductivité de la solution diluée en fonction du temps était linéaire sur un intervalle de temps de plus de cinq heures (44).

Soit χ_o la conductibilité de la solution de concentration Co = 0,0I N initiale et χ sa conductibilité au temps t , la concentration au temps t est donc :

$$C = \frac{\chi}{\chi_o} C_o$$

S étant la surface de la membrane et V le volume de la solution initialement 0,0I N et Δt la durée de l'expérience, le flux s'exprime par la relation :

$$J_D = \frac{I0^{-3} V (\chi - \chi_o) C_o}{S . \Delta t . \chi_o}$$

- S en cm^2
- V en cm^3
- C en $mole.litre^{-1}$
- Δt en secondes
- J_D en $eq.cm^{-2} . s^{-1}$

La technique de mesure est décrite dans la partie expérimentale (3-3).

Il s'agit d'une mesure de résistance R qui permet de calculer ρ ($\rho = kR$, k étant la constante de la cellule $\frac{S}{l}$). $\chi = \frac{I}{\rho}$

2-I-2- INTERPRETATION

Le tableau N° I7 est relatif à la membrane A à une température de 25°C. On trace la courbe $\chi = f(t)$ (figure N° 30). Nous constatons que pour les faibles valeurs de t , la courbe n'est pas linéaire ; χ_o est obtenu par extrapolation de la partie linéaire de la courbe.

$$\chi_o = (I,255 \pm 0,005) I0^{-3} . \Omega^{-1} . cm^{-1}$$

t en min.	ρ en Ωcm	$10^3 \chi$ en Ω^{-1}. cm^{-1}
0	8I5	I,227
4	798	I,250
6	79I	I,264
8	785,5	I,273
I0	779	I,284
I2	773	I,294
I8	758	I,320
24	748	I,336
30	737	I,357
35	73I	I,368
43	7I3,5	I,402
5I	699	I,430
59	686,9	I,456
65	678,3	I,470
75	660,7	I,5I0
93	630	I,575

Tableau I7 - DETERMINATION DU FLUX DE DIFFUSION

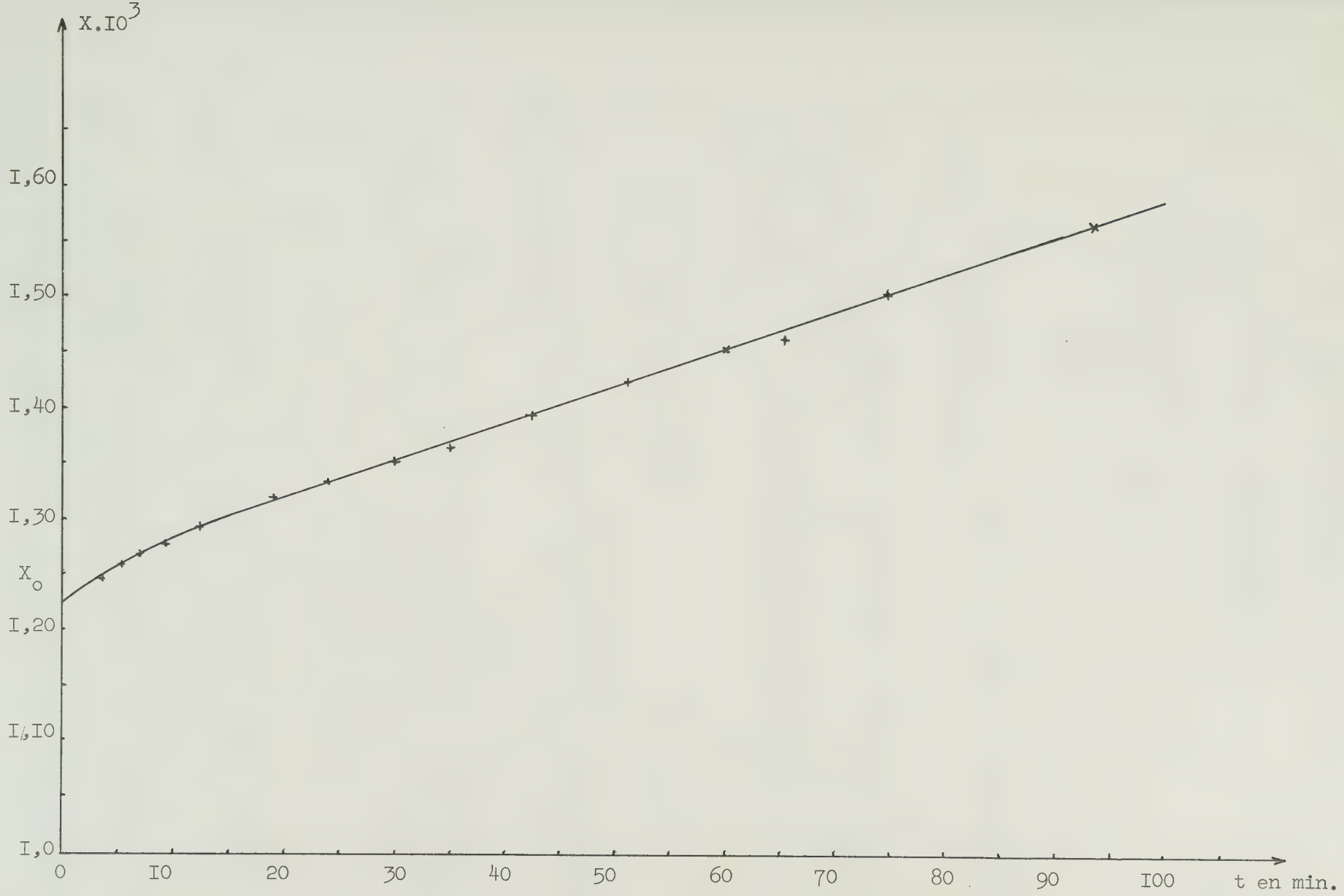


Fig. 30 - Determination du flux de diffusion . Conductibilité de la solution en fonction du temps.

$$\text{d'où} \quad J_D = \frac{10^{-3} \cdot 10^{2} \cdot (\chi - 1{,}255 \cdot 10^{-3}) \cdot 10^{-2}}{4{,}5 \cdot \Delta t \cdot 1{,}255 \cdot 10^{-3}}$$

$$J_D = \frac{(\chi - 1{,}255 \cdot 10^{-3})}{5{,}647 \cdot \Delta t}$$

La courbe N°30 $\chi = f(t)$ donne :

$$J_D = 9{,}9 \cdot 10^{-9} \text{ eq.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Il s'agit d'une valeur relativement élevée en raison de la capacité relativement faible de la membrane A.

A titre de comparaison, les membranes commerciales du type C.M.V. ont un flux de diffusion de $3{,}5 \cdot 10^{-9}$ eq.cm^{-2}.s^{-1} pour une capacité de 1,6 meq/g. Nous n'avons pas effectué de mesure de flux sur des membranes de plus forte capacité, mais nous obtiendrions probablement des valeurs du même ordre de grandeur.

2-2- NOMBRE DE TRANSPORT

Le nombre de transport des ions compensateurs (cations) est la meilleure caractérisation de la perméabilité sélective d'une membrane échangeuse de cations.

Le nombre de transport $\bar{t}_i$ d'un ion i est, par définition, la fraction de courant transporté par cet ion. C'est donc un nombre sans dimension :

$$\bar{t}_+ + \bar{t}_- = 1$$

$\bar{t}_+$ étant le nombre de transport du cation dans la membrane et $\bar{t}_-$ celui de l'anion.

Des remarques précédentes, on en déduit que $\bar{t}_+$ devrait être très peu différent de I pour une membrane échangeuse de cations. En fait, l'influence des milieux salins concentrés (exclusion de Donnan) nuisent à cette idéalité, ce qui se traduit par une diminution sensible du nombre de transport

2-2-I- POTENTIEL DE CONCENTRATION

Si une membrane échangeuse de cations sépare deux solutions I et 2 du même électrolyte d'activités moyennes $a_{\pm}$ I et $a_{\pm}$ 2, la différence de potentiel V entre les électrodes Ag/AgCl plongeant dans I et 2 s'écrit :

$$V = E + Eo = E + \frac{RT}{F} \text{ Log } \frac{a_{\pm I}}{a_{\pm 2}}$$

E étant le potentiel de concentration de la membrane entre I et 2 et Eo le potentiel de NERNST pour une jonction idéale séparant ces deux solutions.

Eo est facilement calculable en utilisant les coefficients d'activités fournis par la littérature.

$a_{\pm} = \gamma C$

γ étant le coefficient d'activité de l'électrolyte et C sa concentration.

$$\text{Donc : } Eo = \frac{RT}{F} \text{ Log } \frac{\gamma_1 C_1}{\gamma_2 C_2}$$

Dans le cas des solutions de NaCl à 25°C et jusqu'à des concentrations de 2 M :

$$- \log \gamma = \frac{0,5II5\sqrt{C}}{I + I,3I6\sqrt{C}} - 0,055\ C$$

Eo étant connu et en mesurant V , nous pouvons calculer $\bar{t}^+$ par la relation établie par KITTELBERGER :

$$\bar{t}^+ = \frac{E + Eo}{2\ Eo} = \frac{V}{2\ Eo}$$

2-2-2- DETERMINATION GRAPHIQUE DU NOMBRE DE TRANSPORT

Il s'agit d'une méthode proposée par PRIGENT (44).

On relève successivement le potentiel V correspondant à chaque couple de concentration dans l'ordre suivant :

0,0I - 0,03
0,0I - 0,I
0,0I - 0,3
0,0I - I

puis

0,03 - 0,I
0,03 - 0,3
0,03 - I

puis 0,I - 0,3
0,I - I

et 0,3 - I

Les cellules utilisées sont identiques à celles décrites précédemment pour la mesure du flux de diffusion, thermostat à 25°C. On vérifie avant et après chaque mesure que la dissymétrie des électrodes Ag/AgCl est inférieure à I00 micro-volts.

L'équilibre quasi-stationnaire est relevé sur un enregistreur "graphispot" SEFRAM couplé à un millivoltmètre TACUSSEL (fig.3I).

On fixe C_1 = 0,0I N et on trace la courbe $\bar{t}^+ = f(C_2)$ pour chaque valeur de C_2 excepté C_2 = 0,0I N. On reprend ensuite l'expérience en fixant C_1 = 0,03 N et on trace $\bar{t}^+ = f(C_2)$ avec $C_2 \neq$ 0,03 N et ainsi de suite jusqu'à C_1 = I N. Nous obtenons ainsi un réseau de courbes qui permet d'interpoler graphiquement les valeurs de $\bar{t}^+$ pour des solutions de concentrations identiques de part et d'autre de la membrane (courbe en pointillés).

Les valeurs relatives à la membrane A sont consignées dans le tableau N°I8 et représentées par la figure N°32 .

L'erreur relative sur $\bar{t}^+$ est la forme : $\frac{\Delta \bar{t}^+}{\bar{t}^+} = \frac{\Delta E \text{ mesuré}}{E \text{ mesuré}} + \frac{\Delta Eo}{Eo}$ avec Δ E mesuré = 0,3 mV ; Δ Eo est difficilement appréciable car obtenu par une formule empirique.

Nous estimerons l'erreur relative sur $\bar{t}^+$ à I % pour les faibles valeurs de E mesuré (50 mV) et à 0,5 % pour les valeurs élevées (200 mV).

C_1	C_2	$\log \frac{C_2}{C_1}$	$-\log \gamma_2$	$-\log \gamma_1$	E_o	$2E_o$ mv.	E mesuré $= E + E_o$	$\bar{t}^+ = \frac{E + E_o}{2E_o}$
0,0I	0,03	0,477I	0,0707	0,0446	26,6I	53,2	53,2	I,00
0,0I	0,I0	I,0	0,I072	0,0446	55,3I	II0,6	I00,I	0,995
0,0I	0,30	I,477I	0,I465	0,0446	5I,I4	I62,3	I60,2	0,987
0,0I	I,0	2,0	0,I673	0,0446	II0,76	22I,5	2I4,8	0,970
0,03	0,I0	0,5228	0,I072	0,0707	28,69	57,4	56,8	0,989
0,03	0,30	I,0	0,I465	0,0707	54,59	I09,I	I07,4	0,985
0,03	I,0	I,5229	0,I673	0,0707	84,I5	I68,3	I62,6	0,966
0,I0	I,0	I,0	0,I673	0,I072	55,45	II0,9	I05,5	0,95I
0,I0	0,30	0,477I	0,I465	0,I072	25,83	5I,7	50,6	0,979
0,30	I,0	0,5228	0,I673	0,I465	29,62	59,2	54,6	0,922

Tableau I8 - Détermination du nombre de transport pour différents couples de concentrations en NaCl

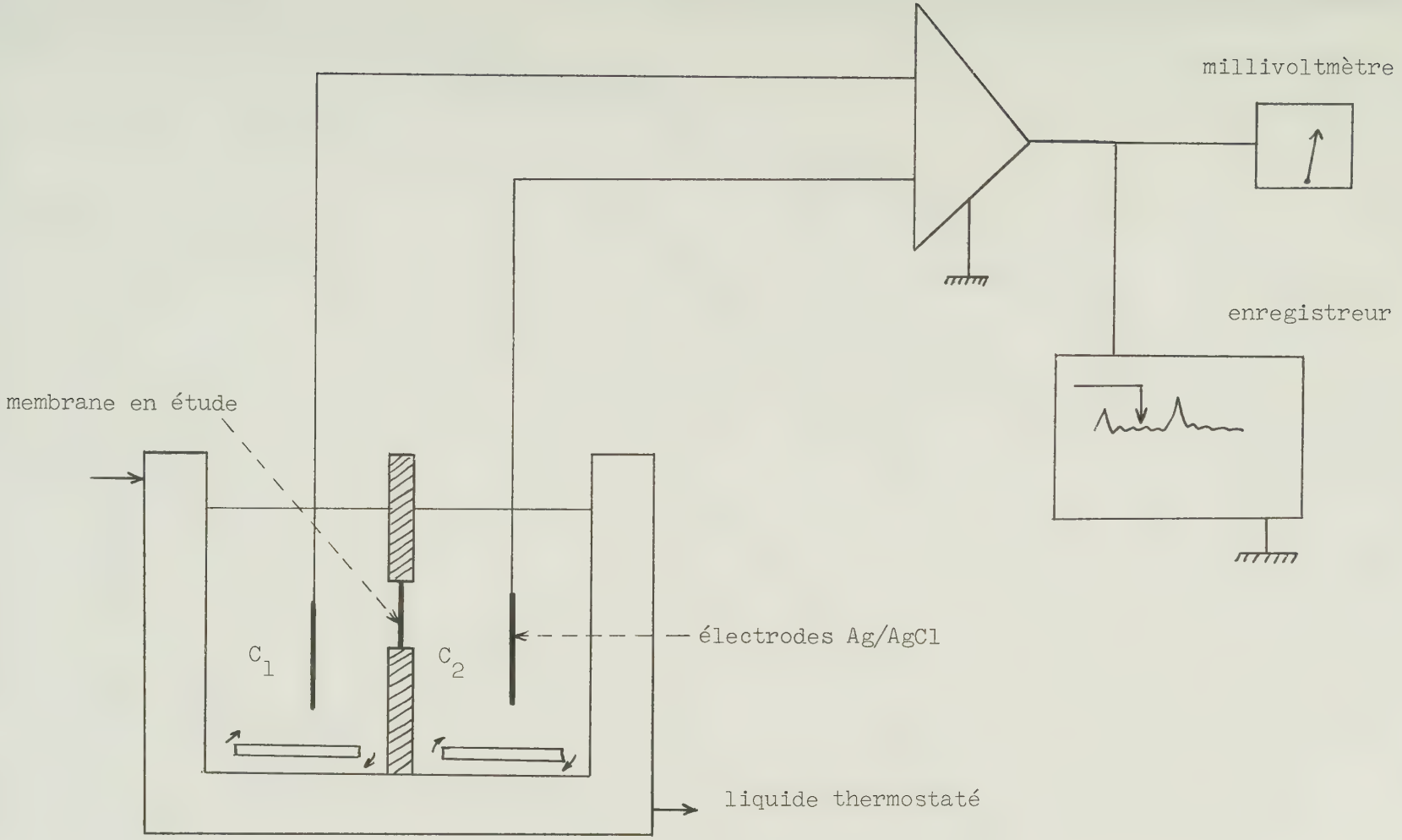


Figure N°3I - Schéma du montage pour la détermination du nombre de transport.

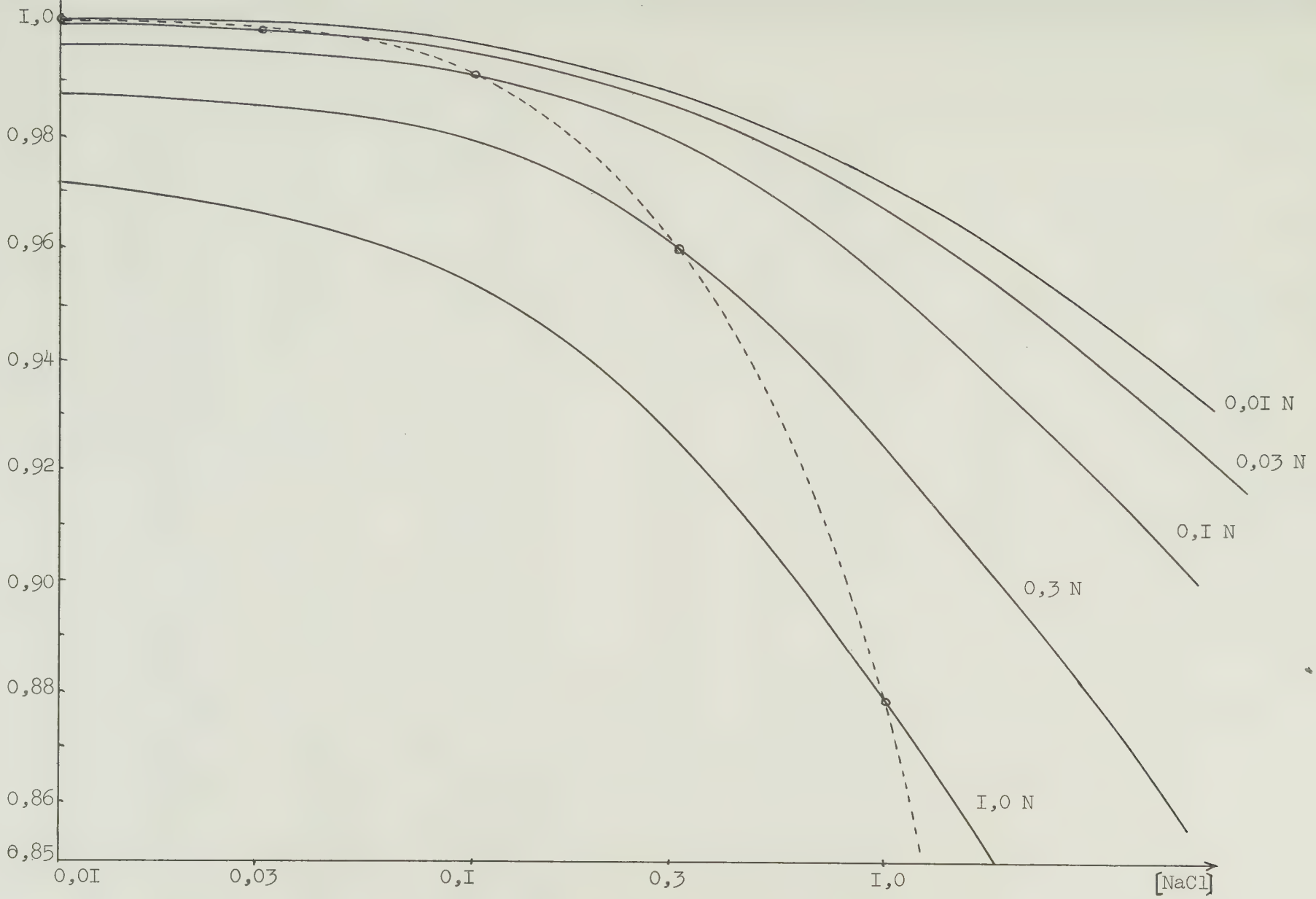


Fig. 32 - détermination graphique du nombre de transport. t = f(C) (Courbe en pointillés)

Nous obtenons les résultats suivants :

Concentration	$\bar{t}\ Na^+$
0,0I	I
0,03	0,998
0,I	0,988
0,3	0,962
I	environ 0,870

Tableau N° I9

Nous constatons que la membrane est pratiquement idéale pour des concentrations inférieures à 0,03 N. Aux concentrations supérieures, la concentration en électrolyte absorbé augmentant rapidement, $\bar{t}_{Cl^-}$ devient plus important, d'où une diminution de $\bar{t}_{Na^+}$. Cette diminution est particulièrement sensible pour des concentrations supérieures à 0,I N.

Ces résultats qui indiquent une mauvaise perméabilité sélective pour la membrane A étaient en partie prévisibles en raison de la faible capacité (0,65 meq/g).

Les autres paramètres restant constants, le nombre de transport des cations augmente avec la capacité d'échange, l'exclusion d'électrolyte étant plus importante (principe de DONNAN). Par contre, une augmentation de gonflement se traduit par une chute du nombre de transport $\bar{t}^+$, l'exclusion étant dans ce cas moins importante.

Nous n'avons pas effectué d'étude de $\bar{t}^+$ en fonction de ces divers paramètres, le temps nécessaire au tracé d'un réseau $\bar{t}^+ = f(C)$ étant relativement important.

L'étude effectuée sur la membrane A laisse prévoir une bonne perméabilité sélective par augmentation de capacité, surtout aux concentrations supérieures à 0,I N.

2-3- DENSITE DE COURANT CRITIQUE

2-3-I- PRINCIPE DE LA MESURE

Supposons une membrane échangeuse de cations séparant deux compartiments contenant une solution de NaCl et soumise à un champ électrique qui lui est perpendiculaire.

A l'intérieur de la membrane, le passage du courant est presque exclusivement assuré par les ions compensateurs (Na^+) alors que dans la solution, il est assuré à la fois par les ions Na^+ et Cl^-.

Le transfert d'ions Na^+ est donc plus important dans la membrane que dans la solution et, comme au niveau d'une électrode, les transports non assurés par l'électromigration sont pris en charge par une diffusion.

Il y a, par conséquent, formation d'une couche de diffusion de chaque côté de la membrane comme le montre la figure N°33 .

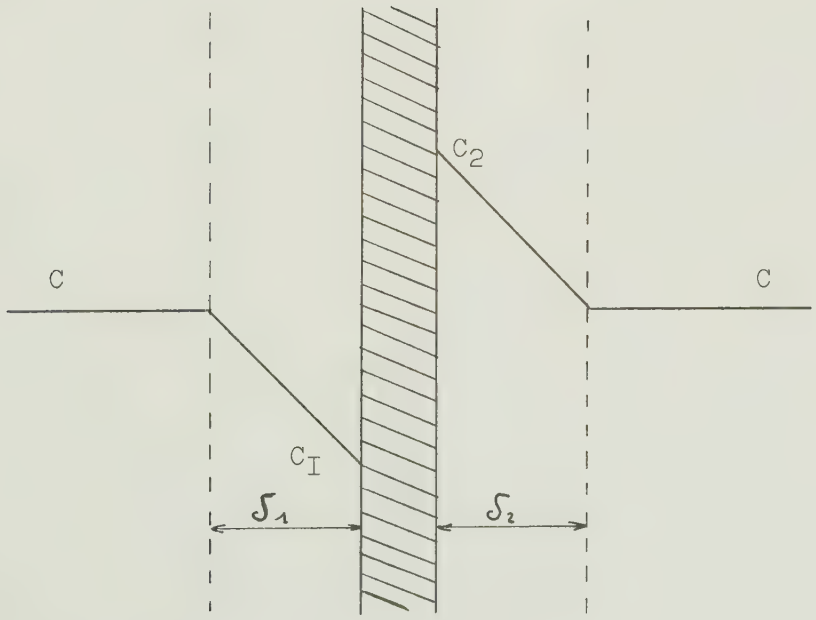


Fig. N°33 - Représentation des couches de diffusion.

L'épaisseur de la couche de diffusion est d'autant plus importante que les nombres de transport dans le réseau macromoléculaire diffèrent de ceux dans les solutions adjacentes.

Les transports sont assurés par trois phénomènes :

- L'électromigration
- La diffusion
- La convection

Dans les films de diffusion, nous retenons l'hypothèse de NERNST, c'est-à-dire une couche limitée par la convection avec un profil de concentration linéaire dont la pente augmente avec la densité de courant.

Il existe donc une densité de courant pour laquelle l'apport par diffusion devient insuffisant vis-à-vis de la consommation par la membrane avec C_1 tendant vers zéro à l'interface film-membrane. Cette densité de courant est appelée densité de courant critique (I_{cr}).

Pour $I > I_{cr}$, il y a dissociation de l'eau, les ions H^+ assurant le transport de l'excès de courant à travers la membrane. Ce phénomène se traduit par l'apparition d'un palier sur la courbe I = f(E) (fig.N°34) (49).

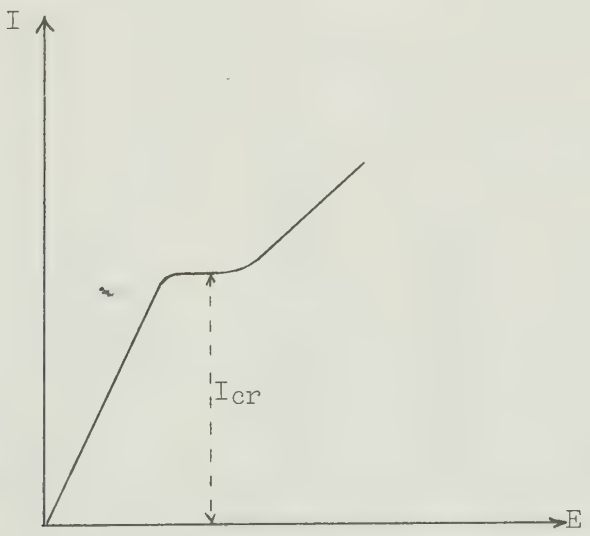


Fig. N°34 -

Avant le palier, la relation intensité-potentiel suit la loi d'OHM.

2-3-2- DETERMINATION DE I_{cr}

La connaissance des valeurs du courant critique nous a paru indispensable pour déterminer les intensités de courant qu'étaient susceptibles de supporter les membranes en régime continu.

La méthode employée s'apparente à la polarographie classique, le but recherché étant d'atteindre la couche de diffusion. Le montage devait répondre aux exigences suivantes (50) :

- Application d'un champ électrique réglable, perpendiculaire à la membrane étudiée, sans que les réactions secondaires aux électrodes d'injection de courant viennent perturber le système.

- Un seul interface membrane/solution atteint par le phénomène de polarisation limite.
- Contrôle de l'obtention d'un régime quasi-stationnaire pour tous les flux à travers la membrane.
- Convection naturelle la moins perturbée possible.

La montage est décrit dans la partie expérimentale (3-4).

Pour la membrane A,nous obtenons les valeurs suivantes :

I en mA	I en mV	I en mA	I en mV
0	0	80	I070
I0	I35	90	I200
20	265	I00	I350
30	400	II0	I460
40	540	I20	I590
50	670	I30	I900
60	8I0	I40	2250
70	940	I60	2600
		I73	2800

Tableau N° 20

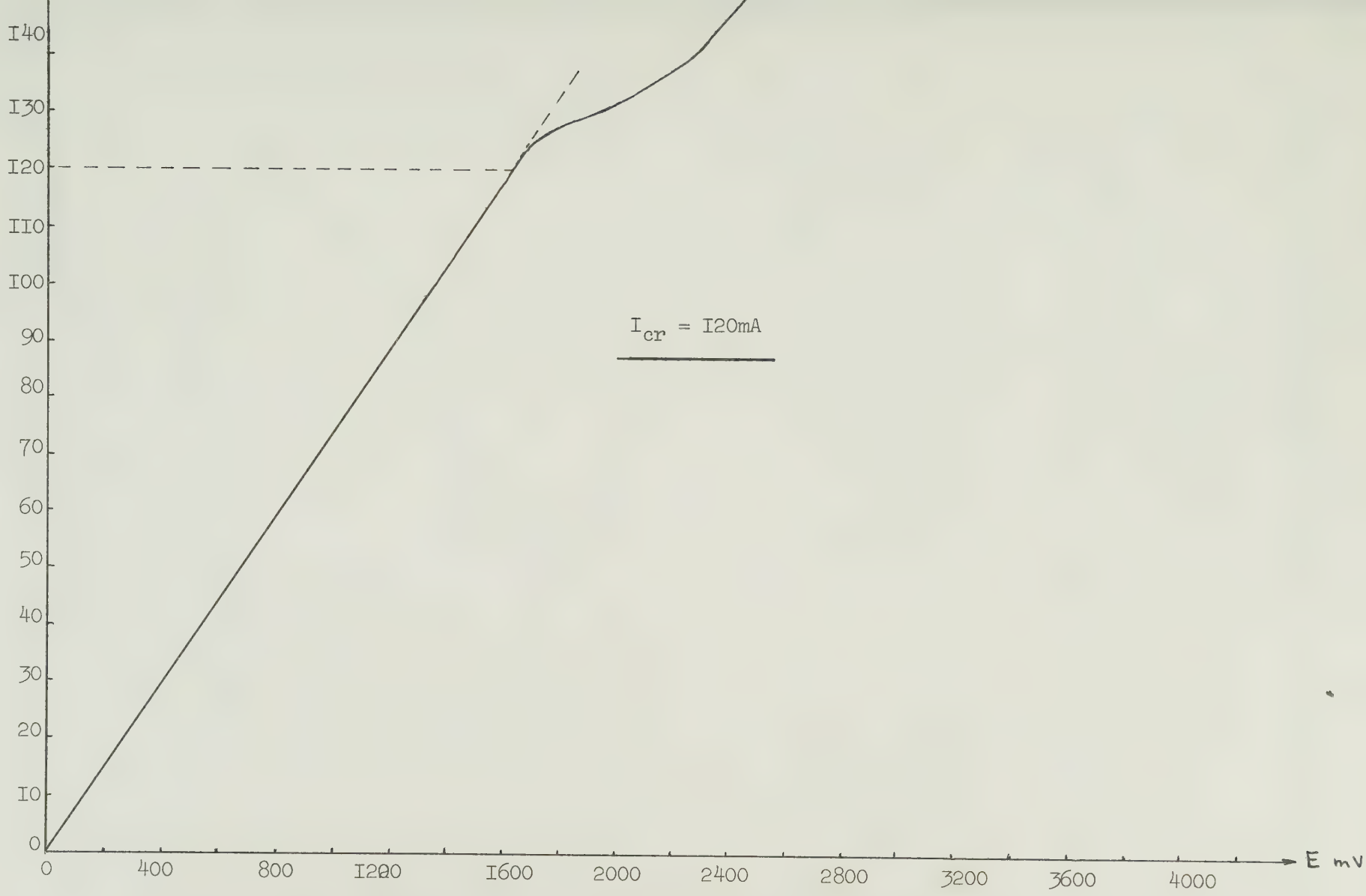


Fig.35 - Courbe I = f(e) Détermination du courant critique I_{cr}

La courbe $I = f(E)$ (figure N° 35) présente les caractéristiques attendues et permet de déterminer la valeur du courant critique :

$$I_{cr} = I20 \text{ mA}$$

Il s'agit d'une valeur relativement élevée, le courant critique des membranes commerciales se situant généralement entre I00 et I20 mA. Cette valeur permet d'envisager un régime élevé d'utilisation en électrodialyse.

Pour une intensité supérieure à I_{cr}, les phénomènes mis en jeu sont mal connus et peu reproductibles. Plusieurs mesures effectuées sur la membrane A donnent des résultats similaires pour $I < I_{cr}$. Pour $I > I_{cr}$, l'allure de la courbe est généralement celle de la figure N° 35 , mais nous avons parfois observé des chutes brutales de potentiel comme le montre la figure N° 36 .

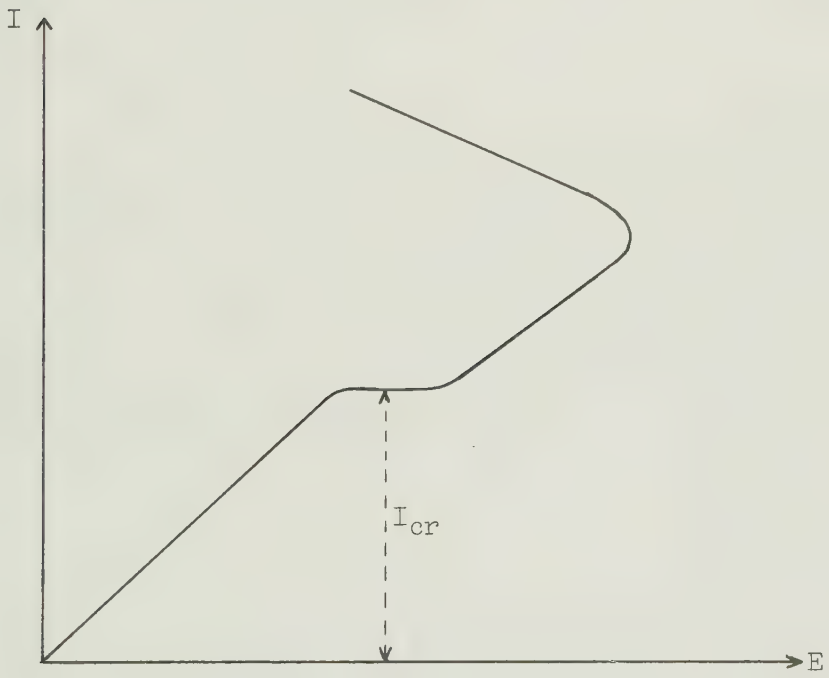


Fig. N° 36 -

Il s'agit d'un phénomène réversible, car en revenant à I = 0, nous retrouvons la partie linéaire de la courbe.

2-4- EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES APRES PASSAGE D'UN COURANT ELECTRIQUE

Nous avons étudié l'influence du passage d'un courant électrique sur la capacité et le gonflement des membranes. Nous utilisons le même dispositif que pour la détermination de I_{cr}.

L'étude que nous avons effectuée est très succinte. Nous avons constaté que la capacité et le gonflement de la membrane A étaient inchangés après IOO heures de fonctionnement à IOO mA.

Mêmes constatations après 20 heures de fonctionnement à 400 mA, intensité très supérieure à I_{cr} (nous sommes alors en régime dit "surcritique".

Ces résultats laissent entrevoir une bonne tenue des membranes en électrodialyse bien qu'ils ne fassent pas intervenir le paramètre "colmatage" dû aux impuretés contenues dans les rejets industriels.

CONCLUSION

La connaissance des paramétres physico-chimiques de la membrane A nous donne une indication sur les performances des matériaux mis au point;ces performances ne constituent évidemment pas un maximum.

Nouspouvons,en effet attendre de meilleurs résultats pour des membranes de plus forte capacité; dans ce cas il serait nécessaire de déterminer avec précision les conditions optimum de "tramage" afin d'améliorer les propriétés mécaniques.

PARTIE EXPERIMENTALE

1- PREPARATION ET DOSAGE DU POLYALCOOL VINYLIQUE (P.A.V.) MODIFIE

1-1- PREPARATION

C'est une réaction en milieu hétérogène. Dans ce qui suit, le terme "mole de P.A.V." se rapporte à la masse d'un motif $-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-$ soit 44 grammes.

Environ 440 g (I0 moles) de P.A.V. sont mis en suspension 24 heures dans une solution de soude à I7,5 % dans l'eau. Le P.A.V. est ensuite essoré afin d'éliminer la solution autre que celle servant à gonfler le polymère.

Le P.A.V. gonflé est mis en suspension dans une solution de 500 cm^3 de chlorure d'allyle ((6,I moles) dans 850 cm^3 d'acétone. Le mélange est chauffé sous pression dans un autoclave muni d'un système d'agitation ; la réaction se fait à 80°C, ce qui correspond à une pression de I,5 bars. Le temps de réaction est fonction du taux de substitution désiré.

Toutes ces opérations se font sous azote, les réactifs ayant été préalablement désoxygénés.

Le polymère est filtré et lavé par l'acétone afin d'éliminer le chlorure d'allyle en excès ; il est ensuite lavé par des mélanges eau-acétone (rapport I en volume) pour éliminer le chlorure de sodium formé et la soude en excès ; le lavage est poursuivi jusqu'à neutralité.

Le produit est séché à l'air libre et à température ambiante (à température élevée, le produit devient rapidement insoluble). Le P.A.V. modifié est un produit pulvérulent, légèrement jaune, contenant environ 7 % d'humidité résiduelle.

1-2- DOSAGE

On dissout environ 0,6 g de produit (pesé exactement) dans 50 cm^3 d'eau. On ajoute ensuite 50 ml de bromate de potassium 0,I00 N, 50 ml de bromure de potassium I N et 50 ml d'acide sulfurique I N ; laisser réagir I0 minutes (dans un flacon bouché émeri). Il se forme un précipité blanc.

Ajouter ensuite 30 ml de sulfate mercurique 0,2 N et agiter 20 minutes. Introduire 30 ml de chlorure de sodium 2 N et 3 g d'iodure de potassium ; doser l'iode libéré par du thiosulfate de sodium 0,I00 N (opérer lentement à cause de l'iode qui s'adsorbe sur le P.A.V. modifié bromé).

2- S Y N T H E S E D E S M O N O M E R E S

2-1- VINYL SULFONATE DE SODIUM

80 g (I mole) d'anhydride sulfurique sont distillés dans un réacteur contenant 45 g (0,98 mole) d'éthanol durant 80 minutes. Les vapeurs de SO_3 sont formées à la surface de l'alcool qui est agité et maintenu à 0-5°C (la réaction est très exothermique). Une seconde mole de SO_3 est ensuite distillée à la même vitesse, la température étant élevée à 50° C. On obtient un liquide huileux jaune : l'acide éthionique.

L'acide obtenu est ajouté goutte à goutte à une solution de I28 g (3,2 moles) de soude dans 380 ml d'eau maintenue à 65°C et la solution obtenue est portée à 70°C pendant deux heures.

La solution refroidie est portée à pH 8 avec de l'acide sulfurique et refroidie à 0°C. Le précipité de sulfate de sodium formé est éliminé par filtration. Ajouter du méthanol au filtrat jusqu'à une teneur en alcool de 70 % (en poids). Filtrer et éliminer le méthanol par distillation sous vide. Le vinyl sulfonate est conservé en solution aqueuse à environ 20 %.

Le rendement global de l'opération est d'environ 60 %.

2-2- ACIDE VINYL SULFONIQUE

Une solution à environ 20 % en poids de vinyl sulfonate de sodium est passée sur une colonne contenant une résine acide fort (capacité d'échange de 4,5 meq/g). Pour I,2 l de solution, trois passages successifs sur 700 g de résine sont nécessaires (la résine est régénérée entre chaque passage).

La solution obtenue est décolorée sur du charbon actif et concentrée jusqu'à obtenir une densité de I,45 environ.

Le produit obtenu contient de l'acide sulfurique qui est éliminé par précipitation du sulfate de baryum. Pour cela, on ajoute de l'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2 , 8 H_2O$ jusqu'à fin de précipitation (le sulfonate de baryum est soluble dans l'eau).

Après filtration, la solution est concentrée sous vide (densité finale = I,40).

Le rendement global de l'opération, calculé par rapport aux doubles liaisons, est de 82 %.

2-3- GLYCEROL I-3 DIALLYL ETHER

I20 g d'alcool allylique (2,I moles) séchés sur du sulfate de magnésium sont dissous dans 400 ml d'éther (distillé sur sodium). On ajoute progressivement 46 g (2,0 moles) de sodium, l'ensemble étant maintenu à 5°C. Le mélange se présente finalement sous la forme d'une pâte blanche (la disparition du sodium est totale au bout de 24 heures environ).

On ajoute alors goutte à goutte I20 g (0,92 mole) de dichloro-I,3 propanol ; la réaction étant exothermique, il est nécessaire de refroidir afin de maintenir une température de 50°C environ. Le mélange est agité énergiquement. Lorsque tout le réactif est ajouté, la réaction est poursuivie deux heures.

Le chlorure de sodium formé est éliminé par filtration et l'éther est distillé sous vide de la trompe à eau. Le résidu est ensuite distillé sous 3 à 4 mm de mercure et on recueille 90 g d'un liquide incolore.

- Rendement = 57 %
- $E_{(3\text{-}4\ mm)} = 70°\ C$
- Structure confirmée par R.M.N.

2-4- GLYCEROL I-2 DIALLYL ETHER

La synthèse comporte deux étapes.

a) Synthèse du dibromo I-2 propanol.

200 g (I,25 moles) de brome sont dissous dans 300 ml de chloroforme. Cette solution est ajoutée lentement à une solution de 72,5 g (I,25 moles) d'alcool allylique dans 200 ml de chloroforme.

Le produit obtenu est lavé à l'eau et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium ; le chloroforme est évaporé. On obtient finalement 2I0 g d'un produit visqueux, légèrement bleu et de densité 2,I

b) Synthèse du monomère

On utilise la même méthode de sodation de l'alcool allylique que pour le glycérol I-2 diallyl éther (2 moles d'alcool allylique).

On ajoute ensuite les 2I0 g du produit obtenu précédemment. Le mélange s'échauffe et la réaction est poursuivie trois heures à 50°C.

Le bromure de sodium est éliminé par filtration et le filtrat est lavé à l'eau afin d'éliminer un éventuel excès d'alcool allylique. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et l'éther est évaporé sous vide. Le résidu est distillé sous vide et la fraction passant entre 69 et 73°C sous 3 mm correspond au produit recherché.

- Rendement = 30 %
- $E_{(3\text{-}4\ mm)} = 70°\ C$
- Structure confirmée par R.M.N.

Le rendement serait probablement supérieur en supprimant la première étape, c'est-à-dire en utilisant un dibromo propanol commercial.

3- DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

3-1- MESURE DE GONFLEMENT

La membrane conditionnée est essorée rapidement entre deux feuilles de papier filtre, introduite dans un pilulier préalablement séché et pesé vide (P_1) que l'on rebouche et que l'on pèse immédiatement (P_2).

Le pilulier débouché est maintenu sous vide en présence de P_2O_5 jusqu'à poids constant (P_3) (soit environ 24 h). Le taux de gonflement est alors défini par :

$$G = 100\ \frac{P_2 - P_3}{P_3 - P_1}$$

3-2-CONDUCTIVITE

La membrane est équilibrée dans une solution de concentration connue et la mesure est faite dans le sens transversal.

Pour cela, l'échantillon de membrane est inséré dans une veine liquide de géométrie parfaitement définie et dont l'axe est perpendiculaire aux lignes de force du champ électrique créé.

La cellule que nous avons mise au point se compose de deux demi-cellules, en forme de pinces, déterminant une veine liquide de (2 x 0,785) cm^3 lorsqu'elles sont appliquées l'une contre l'autre (fig.N°37)

Deux électrodes de 0,785 cm^2 en platine platiné tapissent le fond de chaque demi-cellule et sont reliées électriquement aux appareils de mesure par un conducteur coaxial blindé.

Cette pince est immergée dans l'électrolyte thermostaté au I/IO de degré et où la membrane est mise préalablement en équilibre physico-chimique.

Les caractéristiques du pont de mesure que nous avons mises au point sont les suivantes :

- Nature = pont de Wheatstone
- Signal = alternatif à IOOO Hz
- Déphasage = compensation du terme capacitif par condensateur 0,I μF
- Tension de mesure : 50 mv à 2000 mv
- Lecture : courbes de Lissajous dédoublées sur écran cathodique
- Gamme de mesure : IO^{-2} à IO^{6} Ω
- Ampli-sélectif : bande passante 3 db - 5 Hz.

3-3- FLUX DE DIFFUSION

Le dispositif de mesure se compose de deux demi-cellules identiques assemblées par une presse et séparées de la membrane à étudier (fig. N° 38). Chaque compartiment est thermostaté par l'intermédiaire d'une jacquette à circulation de fluide dont la température est régulée à $\pm$ 0,05°C. La surface de la membrane est de 4,5 cm^2.

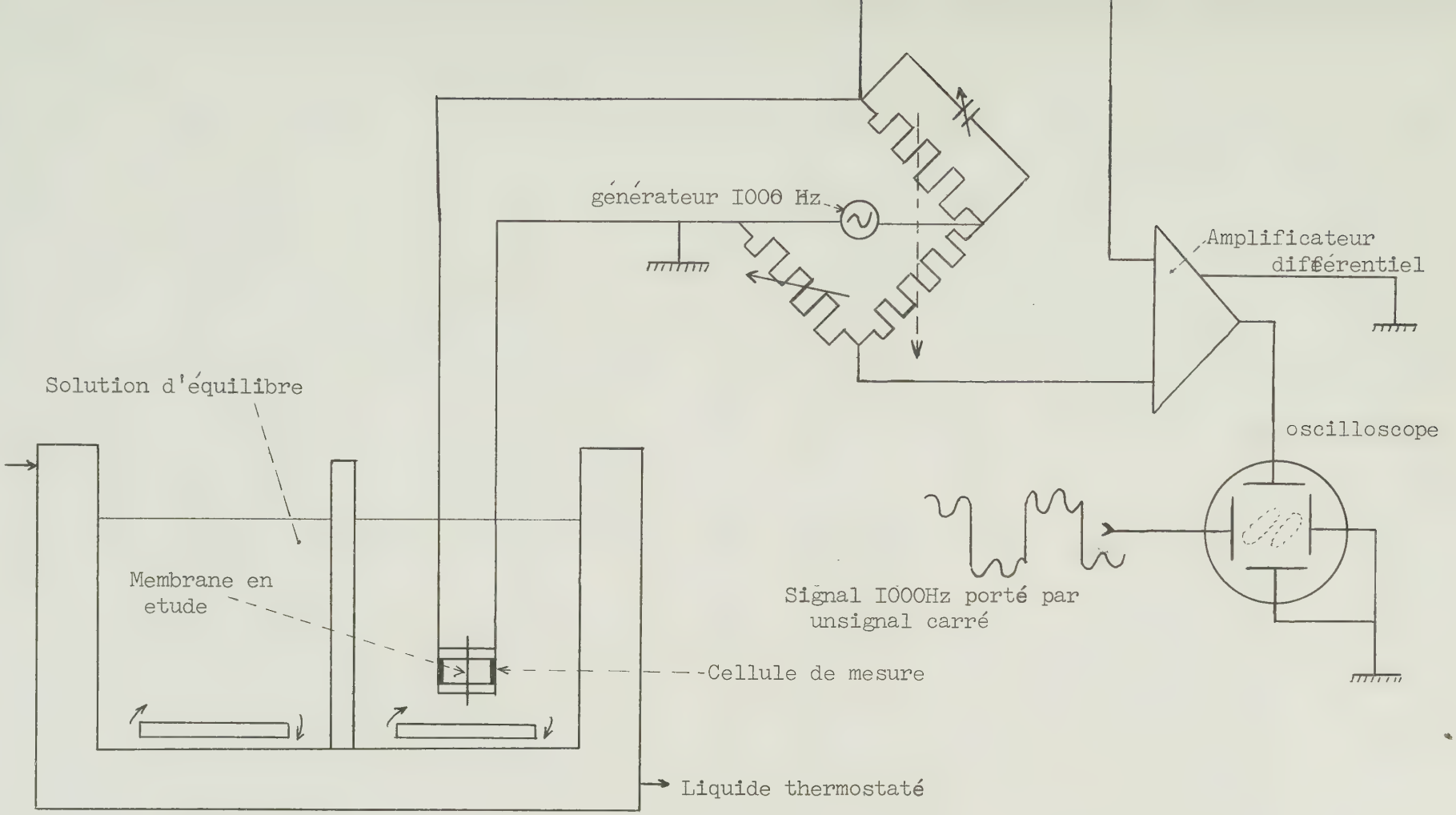


Fig. 37 - Montage pour la détermination des resistances de membrane

La membrane est d'abord mise en équilibre de diffusion avec les deux solutions de NaCl 0,0I et I N pendant quelques heures. Les deux solutions sont évacuées de la cellule et on ajoute I00 ml de NaCl 0,0I N dans une demi-cellule.

Quand le système est équilibré à la température désirée, on effectue une première mesure au temps 0 avec une cellule de conductivité TACUSSEL reliée au pont de mesure de résistance décrit précédemment (3-2). On verse alors dans l'autre compartiment I00 ml de solution I N en équilibre thermique avec le fluide du thermostat et on relève la résistance de la solution en fonction du temps.

3-4- COURANT CRITIQUE

Nous avons monté un dispositif d'électrodialyse expérimental à six compartiments, composé de deux cellules centrales séparées par la membrane en étude, deux cellules intermédiaires d'isolement et deux cellules extrêmes pour les électrodes d'injection de courant (fig. N°39).

La séquence des membranes est la suivante :

CATHODE
- I membrane cationique
- I membrane anionique
- I membrane cationique en étude
- I membrane cationique
- I membrane anionique

ANODE

Le montage se compose de deux circuits électriques :

- Un circuit d'injection permettant d'envoyer un courant variable et comprenant un milliampèremètre. Les électrodes d'injection sont des électrodes irréversibles en titane dont les réactions électrochimiques parasites sont annulées par les cellules intermédiaires.

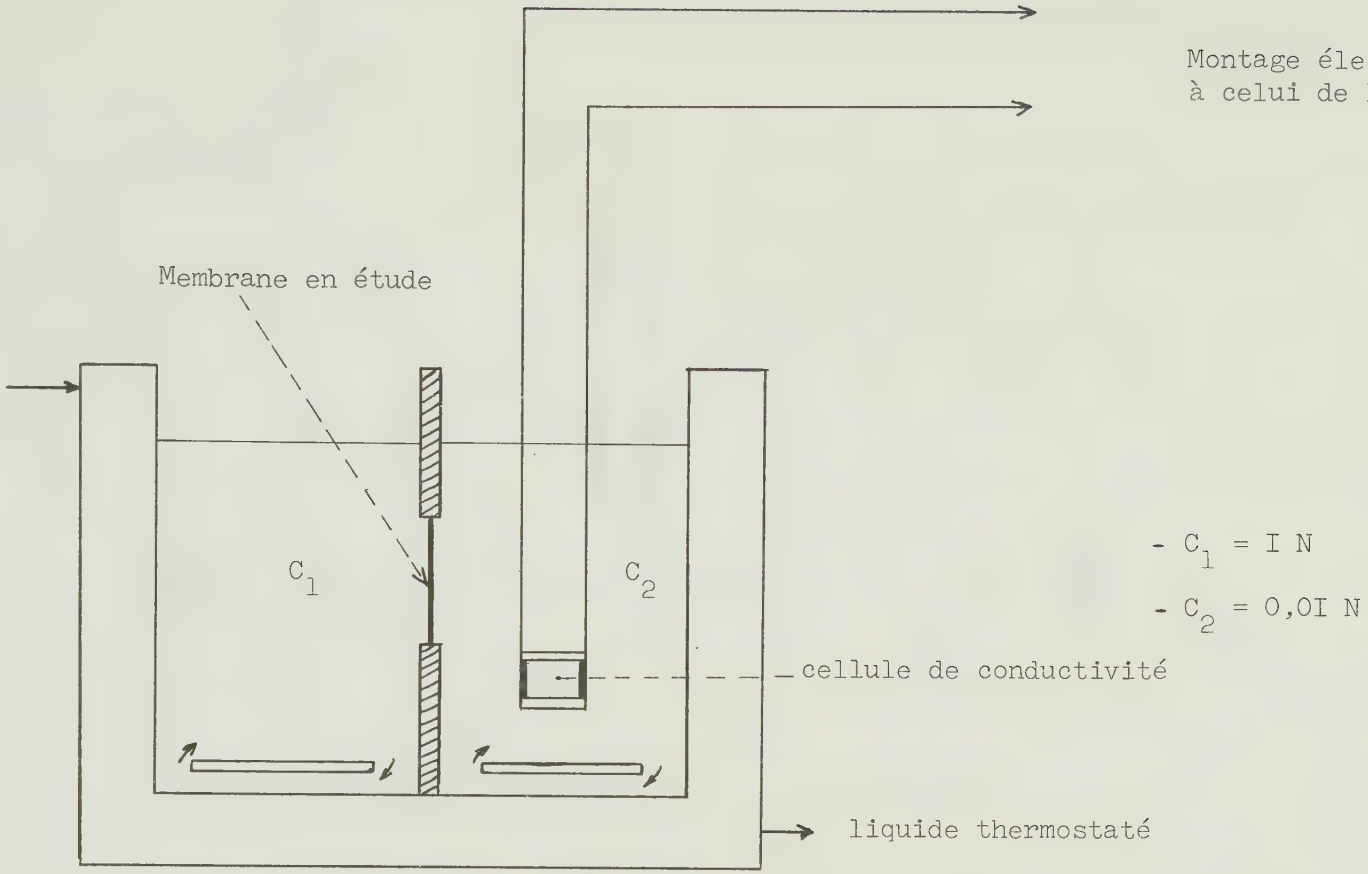


Figure N°38 - Schéma du montage pour la détermination du flux de diffusion.

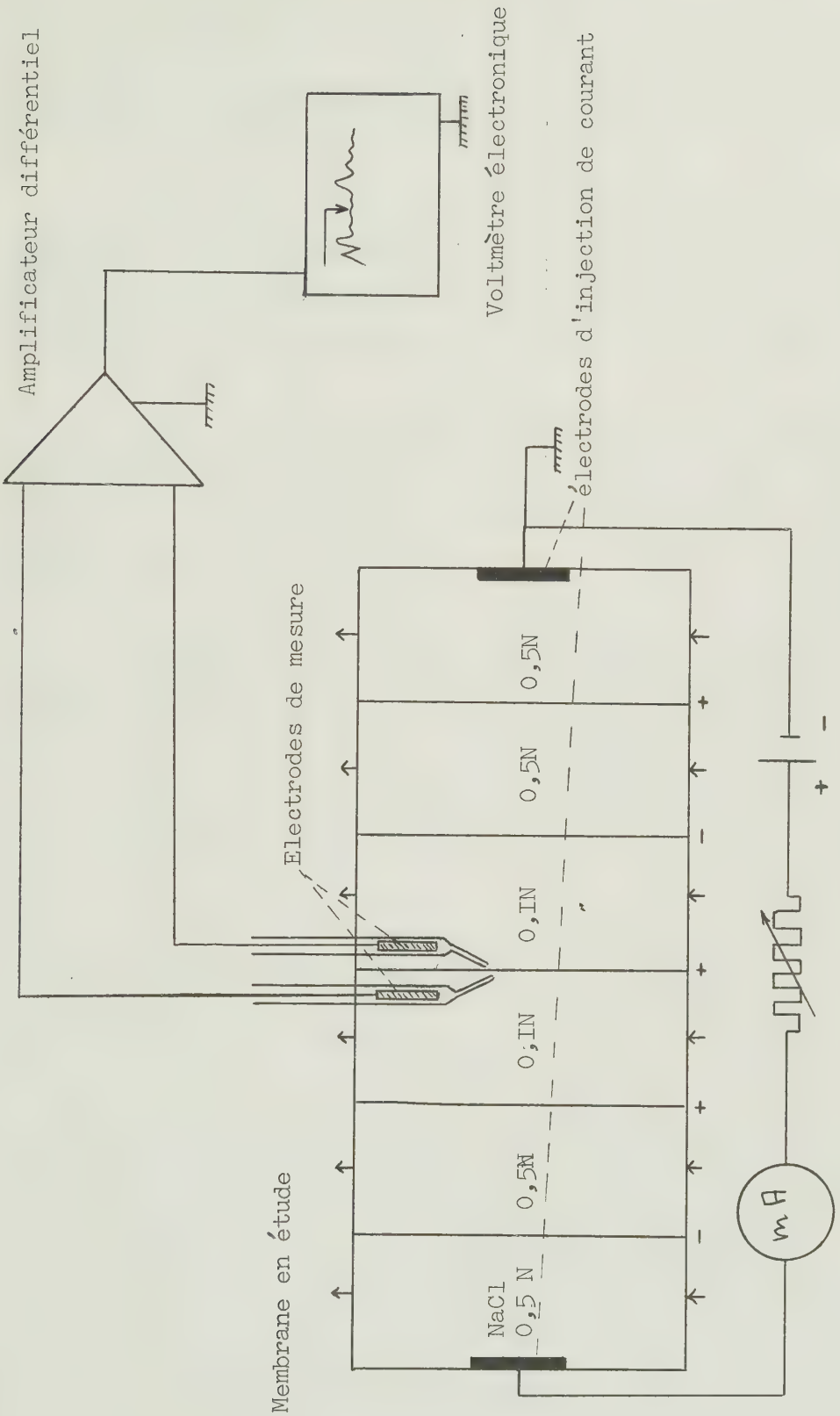


Fig.39 - Schéma du montage pour la détermination du courant critique

- Un circuit de mesure de potentiel de membrane E. La mesure de ce potentiel en présence du champ électrique imposé par les électrodes d'injection est délicate (mesure de potentiel flottant). Pour cela, le signal est envoyé dans un amplificateur différentiel puis dans un voltmètre électronique donnant directement la valeur de E.

Pour capter la différence de potentiel, nous avons utilisé des capillaires ultra-fins dont les pointes affleurent les deux faces de la membrane au niveau de l'axe de la cellule. L'emploi de capillaires permet un minimum de variation du champ électrique au voisinage de la membrane.

Les cellules constituées de plexiglas sont séparées par un joint torique assurant leur isolement. Les cellules centrales sont thermostatées à $(25 \pm 1)^\circ$ C (le coefficient de température est faible dans le cas des mesures de potentiel).

L'alimentation en solution est assurée par une pompe péristaltique à six voies indépendantes. La concentration en NaCl est 0,1 de part et d'autre de la membrane et 0,5 dans les autres compartiments.

Dans les compartiments extrêmes, la circulation permet d'entraîner Cl_2 à l'anode, H_2 et NaOH à la cathode.

C O N C L U S I O N

Les résultats de cette étude ne permettent pas d'envisager une application industrielle immédiate des membranes mises au point.

Nous avons cependant pu déterminer un certain nombre de paramètres intervenant sur les propriétés de ces matériaux ; parmi ces paramètres, ceux concernant les conditions optimum de greffage ont été bien définis.

La facilité de synthèse du dérivé insaturé du polyalcool vinylique laisse entrevoir une utilisation plus générale de ce produit pour des réactions de greffage.

De grandes difficultés ont été rencontrées au niveau de la réticulation du polymère ; la mise au point de monomères difonctionnels plus réactifs permettrait sans doute de résoudre ce problème.

Les produits obtenus présentent cependant des propriétés très intéressantes qu'il est possible de moduler en faisant varier le taux de greffage. De plus, le procédé est très rentable en raison du faible coût des produits mis en jeu.

L'utilisation en électrodialyse reste limitée par les propriétés mécaniques des membranes, en particulier la fragilité qui devient importante pour des capacités élevées. Nous pensons que l'emploi d'une trame pourrait remédier à cette difficulté.

Une application industrielle du procédé impliquerait nécessairement une diminution de la durée d'irradiation par l'emploi de lampes plus puissantes ou l'utilisation de radiations ionisantes telles que les électrons accélérés ou les rayons γ .

B I B L I O G R A P H I E

(1) C.E. SCHILDKNECHT, "Vinyl and Related Polymers", John Wiley and Sons. New-York (1952) chap. VI

(2) K. JUJU, T. MOCHIZUKI, S. IMOTO, J. UKIDA et M. MATSUMOTO, J. Polymer Sci., A, 2, 2327 (I964)

(3) C.A. FINCH "Polyvinyl Alcohol" John Wiley and Sons (I973)

(4) H.C. HASS, E.S. EMERSON et N.W. SCHULER J. Polym. Sci., 22, 29I (I956

(5) S. MURAHASHI, S. NOZAKURA, M. SUMI, H. YUKI et K. HATADA, J. Polym. Sci., B 4, 65 (I966)

(6) J.F. KENNY et G.W. WILLCOKSON, J. Polym. Sci., A-I, 4, 690 (I966)

(7) C.W. BUNN, "Nature" I6I, 929 (I948)

(8) H.E. HARRIS et J.G. PRITCHARD, J. Polym. Sci., A, 2, 3673 (I964)

(9) I. SAKURADA et M. HOSONO, "Kobunshi Kagaku", 2, I5I (I945) (C.A. 44, 5I47 I950)

(I0) Notice RHODOVIOL - RHONE-POULENC.

(II) G. CHAMPETIER et L. MONNERIE, Introduction à la chimie macromoléculaire

(I3) G. CUVELIER et D. WATTIEZ, Brevet I,522,387 (I968)

(I4) S. MUKHOPADHYAY, B.C. MITRA et S.R. PALIT, J. Polym. Sci., A-I, 7, 2079(I969)

(I5) G. MINO, S. KAISERMANN et E. RASMUSSEN, J. Polym. Sci., Part A, 3, II85(I965)

(I6) G. MINO, S. KAISERMANN, J. Polym. Sci., 3I, 242 (I958)

(I7) KOLTHOFF I.M. et MILLER I.K., J. Am. Chem. Soc., 74, 44I9 (I952)

(I8) A. GANGNEUX, Thèse Docteur Ingénieur - Rouen I973

(I9) P. LAINE, Thèse Docteur Ingénieur - Rouen I974

(20) J.G. PRITCHARD, "Polyvinyl Alcohol", Gordon and Breach (I970)

(2I) P.J. FLORY, J. Am. Chem. Soc. 6I, I5I8 (I938)
72, 5052 (I950)

(22) CLARK M. WELCH and JOHN GUTHRIE, Textile Res.J. 3I (I) 84-6 (I96I)

(23) C. TESORO, U.S. 3,03I,435, Apr. 24, I962 (C.A. 57 2459)

(24) A. CHAPIRO et V. STANNET, "Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes" 8, I64(I960)

(25) A. CHAPIRO, "Radiation Chemistry of polymeric systems". Interscience (I962)

(26) P. SIGWALT, "Chimie Macromoléculaire" I. Hermann

(27) N. GEACINTOV, V. STANNET et E.W. ABRAHAMSON, Makromol. Chem., 36, 52 (I959)

(28) J. PARREIN, Thèse C.N.A.M. Rouen (I973)

(29) SABURO YOSHIMURA, Sen-i GAKKAISHI, 2I (I0) 553-9 (I965) C.A. 64 3828

(30) E.B. TROSTIANSKAIA et A.S. TEVLINA, Vysokomolekoularnie Soedinenia 5 (I) 44-8 (I963)

(3I) P. GRAMMONT, Communication D.G.R.S.T. Paris I-2-3 Février I973

(32) C.E. SCHILDKNECHT, "Allyl compounds and their polymers" J.Wiley and Sons (I973)

(33) F. DOLLE, J. LE MOIGNE et P. GRAMAIN, Centre de Recherches sur les Macromolécules (C.N.R.S) Novembre I969

(34) E. HEUSER, "The Chemistry of Cellulose" J. Wiley and Sons (I947)

(35) J.A. RADLEY, "Starch and its derivatives" Chapman and Hall (I968)

(36) D.S. BRESLOW, R.R. HOUGH et J.T. FAIRCLOUGH, J.Am.Chem.Soc. 76, 563I (I954)

(37) D.S. BRESLOW et G. HULSE, J. Am.Chem.Soc., 76, 6399 (I954)

(38) L.A. MATTANO et C.E. GABRIEL, Brevet U.S. 3,088,97I (Dow-Chemical Co)

(39) "HIGH POLYMERS", Vol. XXIV p. I465

(40) C.M. WELCH et J. GUTHRIE, Textile Res. J. 3I (I) 84-6 (I96I) (C.A. 59 I5425)

(4I) Notice PHILIPS ",Lampes pour laboratoires et applications spéciales"

(42) B. DONNAY, "Les Acides Polysulfoniques" Biblio D.E.S.T. chimie, Février I972

(43) A. KATCHALSKY, M.Z. WICK, J. Polym. Sci, I6, 22I (I955)

(44) Y. PRIGENT, Doctorat ès Sciences Physiques Rouen (I967)

(45) E. KORNGOLD, D.E.S. Rouen (I966)

(46) Rapport "Mesures sur les membranes échangeuses d'ions" Faculté des Sciences de Rouen

(47) H.P. GREGOR et K. SOLLNER, P. Phys. Cehm. 50, 53 (I946)

(48) J. CLARKE, J.A. MARINSKY, W. JUDA, N.W. ROSENBERG, J. Phys. Chem., 56, I00 (I952)

(49) F. HELFEERICH, "Ion exchange" Mc. Graw Hill, (I962)

(50) C. BOURDILLON, Doctorat de spécialité Paris (I972)